PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 11 — 1. Juni 1933 — Redaktionsschluß für Nr. 13 am 14. Juni 1933. — 34. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

W. Weizel, Bandenspektren und Molekülbau I. S. 425.

Originalmitteilungen:

F. Klaiber, Über die Zündbedingung von Niedervoltbogen und gittergesteuerten Niedervoltbogen. I. S. 441.

W. Deutsch, Über die Koronaströmung in den Elektrofiltern. S. 448.

P. E. Böhmer, Die relativistische Energieverteilung in Gasen. S. 454.

E. F. Richter, Über die Abhängigkeit der Elektronenstrahl-Konzentration von der Gasart. S. 457.

C. Ramsauer, Ein Beispiel vollständiger Analogie zwischen elektrischer und mechanischer Schwingung. S. 459.

C. T. Zahn, Die elektrischen Momente von NO_2 und N_2O_4. S. 461.

C. J. Gorter, Die Suszeptibilitäten paramagnetischer Lösungen. S. 462.

Berichtigung. S. 464.

Personalien. S. 464.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Bandenspektren und Molekülbau I.

Von W. Weizel.

Die Aufgabe dieses Artikels ist, im Zusammenhang zu berichten, welche Fortschritte in den letzten zwei Jahren in der Erforschung der Molekülstruktur und Spektren erzielt worden sind. Die älteren Ergebnisse habe ich früher (1) im Ergänzungswerk des Handbuchs der Experimentalphysik, Bd. I zusammengestellt, und hier sollen nur die über diesen Artikel hinausgehenden Fortschritte Platz finden.

Der Stoff gliedert sich zunächst zwanglos methodisch in die Fortschritte der Theorie und Fortschritte der empirischen Untersuchung spezieller Spektren. Daneben hat man die sachliche Gliederung in zweiatomige und mehratomige Moleküle. Dementsprechend zerfällt dieser Bericht in zwei Teile, von denen der hier vorliegende die zweiatomigen Moleküle behandelt und einen später nachfolgenden, der sich mit den mehratomigen befaßt. In beiden Teilen werden zuerst die theoretischen Fortschritte besprochen werden, woran sich dann eine Übersicht über das neu beigebrachte empirische Material schließt.

Zweiatomige Moleküle.

Bei den zweiatomigen Molekülen gibt es eine Reihe von Erscheinungen, die zwar eng mit den Bandenspektren verknüpft sind, die aber auszuscheiden sich doch empfiehlt. So soll hier z. B. der Zeemaneffekt an Bandenspektren nicht behandelt werden. Ferner werden hier die Spektren der Dämpfe von Quecksilber, Kadmium und Zink, wie auch der Alkalihalogenide nicht eingereiht werden. Diese Moleküle besitzen entweder kontinuierliche Spektren oder diffuse Banden, die zwar Molekülspektren sind, aber doch eine wesentlich andere Betrachtung erfordern als die eigentlichen Bandenspektren. Der Hauptgrund diese Spektren hier auszuscheiden besteht darin, daß sie demnächst von W. Finkelnburg in einem Bericht über kontinuierliche Gasspektren in dieser Zeitschrift besprochen werden und ausführliche Wiederholungen vermieden werden sollen.

Da die Theorie der zweiatomigen Moleküle schon vor einigen Jahren im Prinzip abgeschlossen war, sind nur wenige wichtige Zusätze zu erwähnen. Das theoretische Interesse hat sich in letzter Zeit hauptsächlich Fragen zugewandt, die erst in ihrer Anwendung auf mehratomige Moleküle neuartig sind. Dies ist besonders bei dem Problem der chemischen Bindung und Valenz und bei der Prädissoziation der Fall, die deshalb sinngemäß bei den mehratomigen Molekülen zur Sprache kommen. Die chemische Bindung und die Prädissoziation zweiatomiger Moleküle ist im wesentlichen schon früher geklärt worden. Auf dem Gebiet der zweiatomigen Moleküle hat Mulliken (2) einen Fortschritt erzielt, indem er eine Analyse der Koppelungsverhältnisse bei Molekülen vornimmt, die nur

relativ lose aus schweren Atomen zusammengesetzt sind (Halogene).

Mulliken betrachtet ein Modell, das dem des Hundschen Koppelungsfalls c ähnlich ist, und das wir den Mullikenschen Kopplungsfall c nennen wollen. Im idealen Mullikenschen Fall c haben wir folgende Kopplungsverhältnisse. In erster Näherung sind beide das Molekül zusammensetzende Atome durch ihre Gesamtdrehimpulse J^a charakterisiert. Dabei kann die Zusammensetzung dieser J^a aus den jeweiligen L^a und S^a mehr oder minder ausgeprägt sein, d. h. die Atomterme selbst können mehr oder weniger klar in verschiedene Multiplizitätssysteme zerfallen oder auch nicht. In zweiter Näherung bilden die beiden J^a (J_1^a und J_2^a) gequantelte Komponenten nach der Molekülachse (Ω_1^a; Ω_2^a). Es versteht sich, daß bei lose gebundenen Molekülen der Mullikensche Fall c schon angenähert wird, wenn die Multiplettaufspaltung nur mäßig ist, bei fest gebundenen dagegen erst, wenn sie wirklich recht groß ist. Die beiden Ω^a setzen sich dann vektoriell zu dem Ω des Moleküls zusammen. Eine Quantenzahl Λ kann im Mullikenschen Fall c nicht definiert werden, man kann also auch keine Einteilung der Molekülterme in Σ-, Π-, Δ- usw. Terme vornehmen ebensowenig wie eine Einteilung in die Multiplizitätssysteme. Statt dessen beschreibt die Quantenzahl Ω die Terme. Statt der Termsymbole Σ, Π, Δ ... schreibt Mulliken einfach den Zahlwert von Ω als Symbol, so daß man von 0, $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$, 2 ... Termen spricht. Die Auswahlregeln im Mullikenschen Fall c lauten einfach, daß die Kombinationen $\Delta\Omega = \Omega' - \Omega'' = 0, \pm 1$ auftreten.

Selbstverständlich tritt in Wirklichkeit der Mullikensche Fall c nicht rein auf, sondern man hat stets Kopplungsverhältnisse, die zwischen diesem Fall und dem Fall a (eventuell auch Hunds Fall c, Fall e usw.) liegen.

Bedeutsam ist die Zuordnung der Molekülterme zu den Termen der getrennten Atome, wenn der Mullikensche Fall c genähert verwirklicht ist. Die Zuordnungsregel ist der Wigner-Witmerschen Regel für Fall a und b analog. Sie lautet:

1. Die Atome sind ungleich: Die Quantenzahlen Ω_1^a und Ω_2^a durchlaufen die Werte:

$$\Omega_1^a = J_1^a;\ J_1^a - 1;\ J_1^a - 2 \ldots 0 \text{ (oder } \tfrac{1}{2})$$
$$\Omega_2^a = J_2^a;\ J_2^a - 1;\ J_2^a - 2 \ldots 0 \text{ (oder } \tfrac{1}{2}).$$

Der letzte Wert ist 0 oder $\frac{1}{2}$ je nachdem ob die Elektronenzahl des betreffenden Atoms gerade oder ungerade ist. Die Werte von Ω sind

$$\Omega = |\Omega_1^a \pm \Omega_2^a|.$$

Die $\Omega = 0$-Terme lassen sich in 0^+- und 0^--Terme unterscheiden, genau wie das im Fall b bei Σ^+- und Σ^--Termen ist. Ist $J_1^a + J_2^a$ halbzahlig, so ist auch Ω halbzahlig, ist $J_1^a + J_2^a$ ganzzahlig, so gilt für Ω das gleiche. Hat man eine gerade Anzahl von 0-Termen, so sind darunter gleichviel 0^+- und 0^--Terme. Hat man eine ungerade Anzahl von 0-Termen, so ist unter ihnen ein 0^+ mehr vorhanden, wenn $J_1^a + J_2^a$ gerade und beide Atomterme gerade oder ungerade, oder wenn $J_1^a + J_2^a$ ungerade und eines der Atome gerade, das andere aber ungerade ist. In den anderen Fällen hat man einen 0^--Term mehr.

2. Die Atome sind gleich und befinden sich in verschiedenen Zuständen (verschiedene J^a-Werte gelten als verschiedene Atome). Man hat alle Terme wie unter 1, doch jeweils sowohl als geraden wie auch als ungeraden Term (Indizes g und u).

3. Die Atome sind gleich und befinden sich in gleichen Zuständen. Man hat dann folgende Terme.

a) J^a ist ganzzahlig (gerade Elektronenzahl)

$$\left.\begin{array}{r} \Omega = (2J^a)_g;\quad (2J^a - 1)_g \cdots O_g^+ \\ (2J^a - 1)_u \cdots O_u^- \\ \cdots O_g^+ \end{array}\right|$$

b) J^a ist halbzahlig (ungerade Elektronenzahl)

$$\left.\begin{array}{r} \Omega = (2J^a)_u (2J^a - 1)_u \cdots O_u^- \\ (2J^a - 1)_g \cdots O_g^+ \\ \cdots O_g^+ \end{array}\right|$$

Erwähnenswert ist auch eine Vervollkommnung der Terminologie, die durch Mulliken (3) eingeführt worden ist. Bisher hat man die bei Π-, Δ- usw. Termen durch l Entkoppelung in Erscheinung tretenden Unterrotationstermfolgen als Π_a- bzw. Π_b-Unterniveaus unterschieden, wobei aber für die Einteilung in a und b keine einheitlichen Gesichtspunkte angewendet wurden. Mulliken schlägt nun folgende Terminologie vor. Bei allen Zuständen im Fall b, einschließlich der Σ-Zustände, soll eine Rotationstermfolge mit c bzw. d bezeichnet werden, wenn das niedrigste Rotationsniveau die Symmetrieeigenschaft positiv bzw. negativ besitzt. Dasselbe soll bei allen Triplettzuständen und verkehrten Dublettzuständen im Fall a festgesetzt sein, nur bei normalen Dubletts im Falle a beginnt die c-Reihe mit einem negativen Term und die d-Reihe mit einem positiven. Diese Festsetzung hat zur Folge, daß die Σ^+-Terme nur c-Niveaus, die Σ^--Terme nur d-Niveaus besitzen.

Spezielle Bandenspektren.

Wasserstoff (H_2) und Helium (He_2).

Struktur und Spektren der Moleküle H_2 und He_2 sind schon so wohl bekannt, daß über sie kaum mehr viel Neues zu untersuchen war. Sandemann (4) hat Banden mit dem $2p\pi\,^3\Pi$ Term beschrieben. Jeppesen (5) hat das H_2-Spektrum herab bis zu 810 ÅE. gemessen und die Analyse der Lymanbanden $2p\sigma\,^1\Sigma \leftrightarrow 1s\sigma\,^1\Sigma$ und der Wernerbanden $2p\pi\,^1\Pi \leftrightarrow 1s\sigma\,^1\Sigma$ vervollständigt. Die Entkoppelungserscheinungen der Wasserstoffbanden werden von Davidson (6) diskutiert und Price (7) untersucht Intensitätsfragen. Hylleraas hat rein theoretisch (8) die Potentialkurven einiger H_2-Terme berechnet und eine recht gute Annäherung an die aus dem Spektrum gewonnenen Kurven erzielt.

Bei He_2 hat kürzlich Nickerson (9) die im fernen Ultraviolett gelegenen „Banden" bei 600 ÅE. auf ihre Anregungsbedingungen untersucht. Gedeutet können diese Banden noch nicht werden. Read (10) findet aus Intensitätsmessungen im Rot und Orange eine Verteilung der Intensität über die Rotationslinien der He_2-Banden, die einer Temperaturverteilung entspricht. Die zahlreichen bei He_2 beobachteten Störungen werden von Dieke (11) sorgfältig diskutiert. Sowohl die Linienverschiebungen wie auch die Intensitätsanomalien sind gut im Einklang mit der Theorie. Insbesondere treten keine Störungen auf, wenn theoretisch keine zu erwarten sind, auch wenn zwei Terme einander sehr nahe kommen. Aus Störungen der $(1s\sigma)^2 2p\sigma\, 4p\pi\,^{1,3}\Pi$-Terme kann auf Terme mit einem 4f-Elektron geschlossen werden.

Metalldämpfe.

Zahlreiche neue Untersuchungen liegen über die Metalldämpfe und ihre Spektren vor. Loomis und Nusbaum (12) messen das Magnetorotationsspektrum der grünen Li_2-Banden aus und können bis zu großen Schwingungsquantenzahlen vordringen. Für die höchsten Schwingungsniveaus ist eine vernünftige Darstellung durch eine Kantenformel nicht möglich. Am besten (bis $v' = 12$) ist:

$$\left.\begin{aligned} \nu = 20398{,}40 &+ 266{,}89v' - 2{,}841v'^2 \\ &- 0{,}0637v'^3 - 348{,}99v'' \\ &+ 2{,}605v''^2 + 0{,}0097v''^3 . \end{aligned}\right|$$

Die Dissoziationswärme kann wegen der langen Bandenzüge recht genau bestimmt werden und ergibt 1,14 Volt für den Grundzustand. v. Wijk und Knoeveninge (13) nehmen Intensitätsmessungen an den Li_2-Banden vor. Für das Verhältnis beim Intensitätswechsel finden sie bei Li_2^7 den Wert 1 : 1,63 (also einen Kernspin von der Größe $\frac{3}{2}$), für die relative Häufigkeit der Isotopen $Li^7 : Li^6$ den Wert 7,2 : 1. Das Intensitätsverhältnis der Q-Zweig-Linien zu den P-Zweig-Linien hat den theoretischen Wert 2,0 : 1. Über den Wert des Massenverhältnisses der beiden Lithiumisotopen gibt es eine kurze Mitteilung von Mc. Kellar (14).

Über Spektren des Natriums wurde von Loomis und Nusbaum (15), Kimura und Uchida (16), Urey (17), Kuhn (18), Wurm (19) und Hamada (20) gearbeitet. Das Magnetorotationsspektrum der blaugrünen Banden wird bis zu hohen v'-Werten verfolgt (15). Die Kantenformel lautet:

$$\left.\begin{aligned} \nu = 20302{,}47 &+ 123{,}124v' - 0{,}6443v'^2 \\ &- 0{,}009363v'^3 - 158{,}50v'' \\ &- 0{,}730v''^2 - 0{,}0027v''^3 . \end{aligned}\right|$$

Die Dissoziationswärmen können aus den langen Bandenzügen genau bestimmt werden. Für den Grundzustand ergibt sich $0{,}76 \pm 0{,}02$ Volt. Kimura und Uchida untersuchen sowohl das Absorptions- wie auch das Emissionsspektrum des Na_2 und geben außer dem roten und dem blaugrünen System im Ultraviolett sechs weitere Bandensysteme an. Ihre Kantenformeln sind:

I: $\nu = 29485 + 117{,}6v' - 0{,}66v'^2 - 158{,}1v'' + 0{,}7v''^2$

II: $\nu = 30485 + 107{,}5v' - 0{,}69v'^2 - 158{,}5v'' - 0{,}6v''^2$

III: $\nu = 117v' - 0{,}5v'^2$

IV: $\nu = 32803 + 108{,}0v' - 0{,}7v'^2 - 158{,}5v'' + 0{,}7v''^2$

V: $\nu = 33799{,}6 + 106{,}1v' - 0{,}45v'^2 - 158v'' + 0{,}7v''^2$

VI: $\nu = 35851 + 103v' - 1{,}5v'^2 - 158{,}5v'' - 0{,}57v''^2$.

Da das dritte System unvollständig ist, sind nur die Schwingungskonstanten des oberen Zustandes angegeben. Die Deutung, die Kimura und Uchida diesen Banden geben, ist unsicher, da sie einen zu hohen älteren Wert der Dissoziationswärme des Grundzustandes benutzen.

Gewisse Banden im Gelb-Roten, die bei Entladungen im Na-Dampf auftreten, entstehen durch Absorption der Na D-Linien und darauffolgende Fluoreszenz und sind mit einem Teil des Absorptionsspektrums identisch. Urey beobachtet Intensitätswechsel an den Na_2-Banden.

Die ungeraden Rotationsniveaus sind stärker vertreten. Der Kernspin ist wahrscheinlich $\leqq \frac{5}{2}$. Kuhn beobachtet, daß die Hauptserienlinien des *Na*-Atomspektrums bandenartige Begleiter besitzen und schreibt sie locker gebundenen Polarisationsmolekülen zu. Dasselbe beobachtet Wurm speziell an den *D*-Linien. Näheres sehe man in den Originalarbeiten oder dem Bericht über Gaskontinua von Finkelnburg (21) in dieser Zeitschrift nach. Auf Untersuchungen von Jablonski, Pringsheim und Rompe über Natriumfluoreszenz sei nur hingewiesen (22).

Das Spektrum von K_2 ist ebenfalls von Loomis und Nusbaum (23, 24) bearbeitet worden. Aus dem Magnetorotationsspektrum ergibt sich für das rote System die Kantenformel:

$$\nu = 15369{,}18 + 74{,}61v' - 0{,}3813v'^2 + 0{,}004634v'^3 - 0{,}0001830v'^4 - 92{,}29v'' + 0{,}354v''^2 .$$

Hieraus kann die Konvergenzstelle ermittelt werden und unter Benutzung der bekannten Zuordnung findet man für den Grundzustand eine Dissoziationswärme von 0,51 Volt. Die Analyse der Rotationsstruktur des roten Systems ist ebenfalls Loomis (24) gelungen. Intensitätswechsel ist vorhanden mit stärkeren ungeraden Niveaus. Hieraus ergibt sich, daß das *K*-Atom Kernspin besitzt.

Über Molekülspektren von Rubidium und Cäsium liegt außer der oben genannten Arbeit von Kuhn (18) noch eine Arbeit von Rompe (25) vor, der eine Reihe von Cs_2-Banden mißt und unsymmetrische, bandenartige Verbreiterungen an den *Cs*-Atomlinien beobachtet.

Die Spektren der Dämpfe von Quecksilber, Kadmium und Zink sollen in diesem Bericht nicht behandelt werden, da sie in dem oben erwähnten Artikel von Finkelnburg (21) ausführlich diskutiert werden.

Am Wismutdampf beobachtet Parys (26) Resonanzfluoreszenzserien, aus denen aber noch keine sicheren Aufschlüsse über ein Bi_2-Molekül gewonnen werden können.

Zweiatomige Hydride.

Am Lithiumhydrid, *LiH*, hat Nakamura (27) den zu erwarteten Isotopieeffekt der Moleküle Li^7H und Li^6H beobachtet.

Das Emissionsspektrum von Natriumhydrid, *NaH*, wurde von Hori (28) zwischen 3540 ÅE. und 5050 ÅE. beobachtet. Als Formel für die Nullinien wird angegeben:

$$\nu = 23274{,}6 + 339{,}42v' + 3{,}950v'^2 - 0{,}2993v'^3 + 0{,}00711v'^4 - 0{,}000089v'^5 - 1151{,}9v'' + 18{,}9v''^2 .$$

Die Dissoziationswärme des oberen Zustands extrapoliert sich hieraus zu 1,47 Volt, die des unteren zu 2,24 Volt, wenn man annimmt, daß der Grundzustand des Moleküls in zwei normale Atome, der obere Term in ein normales *H*-Atom und ein angeregtes *Na*-Atom dissoziiert. Die Anomalie des oberen Terms, die sich darin bemerkbar macht, daß das Glied mit v'^2 positiv ist, zeigt sich auch in der Abhängigkeit der Rotationstermkonstanten B'_v von der Schwingungsquantenzahl v'. Für sie gilt die Formel:

$$B'_v = 1{,}900 + 0{,}0235v' - 0{,}0004539v'^2 + 0{,}0001888v'^3 - 0{,}00000342v'^4 .$$

Die v'-Numerierung hat Hori gegen früher um eine Einheit erhöht.

Das Spektrum des *KH* wurde von Almy und Hause (29) zwischen 4100 ÅE. und 6600 ÅE. untersucht und besteht, wie das der anderen Alkalihydride, aus $^1\Sigma \leftrightarrow {}^1\Sigma$-Banden mit einfachem *P*- und *R*-Zweig. Für die Nullinien ergibt sich die Darstellung:

$$\nu = 19164{,}7 + 257{,}77v' + 3{,}25v'^2 - 0{,}0138v'^3 - 0{,}0098v'^4 + 0{,}000273v'^5 - 969{,}8v'' + 14{,}5v''^2 .$$

Bei der Nullinienformel, wie auch in der Abhängigkeit der Rotationstermkonstanten B' von v' zeigt sich dieselbe Anomalie wie bei *LiH* und *NaH* (siehe oben), die also offenbar für die Alkalihydride charakteristisch ist. Die Dissoziationswärme des oberen Zustands wurde zu 1,25 Volt, die des unteren zu 2,06 Volt bestimmt.

Das Bandenspektrum des *AgH* wurde von Bengtsson und Olsson (30) in Emission untersucht. Es handelt sich um $^1\Sigma \leftrightarrow {}^1\Sigma$-Banden mit einfachem *P*- und *R*-Zweig. Die zu den Silberisotopen Ag^{107} und Ag^{109} gehörigen Banden werden beobachtet. Im oberen Zustand zeigen Schwingungs- und Rotationstermkonstanten große Anomalien. Die Aufstellung einer vernünftigen Kantenformel wird hierdurch sehr erschwert. Die Dissoziationswärme des Normalzustands extrapoliert sich zu 2,35 Volt.

Das Berylliumhydrid *BeH* ist neuerdings von Olsson (31) genauer untersucht worden. Die Dublettstruktur der $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-Banden konnte aufgelöst werden. Die Existenz des von Watson (32, 33) und Parker (33) angegebenen Berylliumisotops Be^8 findet keine Stütze. Die Nullinienformel der Banden lautet:

$$\nu = 20031 + 2006{,}8v' - 82{,}0v'^2 - 1{,}5v'^3 - 1986{,}4v'' - 73{,}3v''^2 - 1{,}5v''^3 .$$

Bei Kalziumhydrid, *CaH*, sind neben den bisher gut untersuchten Bandenspektren $A \rightarrow X$,

bzw. $^2\Pi \to {}^2\Sigma$, $B \to N$ bzw. $^2\Sigma^* \to {}^2\Sigma$ und $C \to N$ bzw. $^2\Sigma^{**} \to {}^2\Sigma$ von Grundström (34, 35) noch zwei weitere Systeme $D \to N$ bzw. $^2\Sigma^{***} \to {}^2\Sigma$ und $E \to N$ wahrscheinlich $^2\Pi \to {}^2\Sigma$ festgestellt worden. Die Nullinien von $D \to N$ folgen der Formel:

$$\nu = 22524 + 1117v' - 33v'^2 \\ - 1279{,}5v'' + 19{,}5v''^2 .$$

Die v'-Numerierung ist aber noch nicht ganz sicher. Die $D \to N$-Banden bestehen aus je zwei P- und R-Zweigen ($P^{(+)}_{(+)}$, $P^{(-)}_{(-)}$, $R^{(+)}_{(+)}$, $R^{(-)}_{(-)}$). Daneben treten aber für $v' = 1$ und $v' = 2$ noch kurze einfache zusätzliche P- und R-Zweige auf, die jedoch wahrscheinlich zu einem weiteren Elektronenterm gehören. Anomalien der Dublettaufspaltung entstehen infolge Störung des D-Terms, wahrscheinlich durch einen $^2\Pi$-Term, der vielleicht mit dem unten erwähnten E-Term identisch ist. Der D-Term selbst verursacht die seit längerer Zeit bekannten Prädissoziationserscheinungen des C-Terms, wie aus Fig. 1 leicht ersichtlich ist.

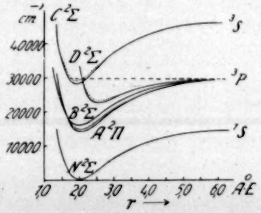

Fig. 1. Potentialkurven des Kalziumhydrids. *CaH*.

Die $E \to N$-Banden sind noch nicht genau untersucht, scheinen aber vom $^2\Pi \to {}^2\Sigma$-Typ zu sein. Der E-Term soll die Störungen des D-Terms verursachen.

Banden des Strontiumhydrids, *SrH*, sind von Watson und Fredrickson (36) analysiert worden. Man findet, wie bei *CaH*, Banden vom $^2\Pi \to {}^2\Sigma$ und $^2\Sigma^* \to {}^2\Sigma$-Typ. In den $^2\Pi \to {}^2\Sigma$-Banden hat man, wie zu erwarten, 12 Zweige, in den $^2\Sigma \to {}^2\Sigma$-Banden 4 Zweige.

Bei Bariumhydrid, *BaH*, haben Fredrickson und Watson (37) und Schaafsma (38) ein $^2\Pi \to {}^2\Sigma$-Bandensystem im Rot aufgefunden, welches ganz die zu erwartende Struktur zeigt. Neuerdings findet Watson (39), ausgehend von Störungen in diesem System, noch ein weiteres Bandensystem im nahen Ultrarot, welches vom Typ $^2\Sigma^* \to {}^2\Sigma$ ist.

Über die Zinkhydridbanden, *ZnH*, ist kürzlich etwas ausführlicher von Fukuda (40) publiziert worden. Sie sind den bekannten $^2\Pi \to {}^2\Sigma$-Banden des Kadmiumhydrids, *CdH*, durchaus analog.

Daß an den Banden des Quecksilberhydrids, *HgH*, von Mrozowski Hyperfeinstruktur (41) beobachtet wurde, sei nur erwähnt. Rydberg (42, 43) hat die Analyse der *HgH*-Banden vervollständigt. Die $^2\Pi \to {}^2\Sigma$-Banden lassen sich durch die üblichen Kantenformeln kaum darstellen. Bemerkenswert ist, daß die beiden Dublettkomponenten $^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ und $^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ sich gegenseitig stören, was man verstehen kann, weil bei *HgH* der Fall c schon stark angenähert ist. Ein neues System $^2\Sigma^{***} \to {}^2\Sigma$ wurde aufgefunden. An Hand von quantitativ konstruierten Potentialkurven diskutiert Rydberg verschiedene Besonderheiten der *HgH*-Banden, besonders die Dissoziation (Prädissoziation) durch Rotation des $^2\Sigma$-Terms.

Das Borhydrid *BH* wurde von Lochte-Holtgreven und van der Vleugel (44) untersucht. Bei 4333 ÅE. und 4367 ÅE. findet sich die (0,0)- und (1,1)-Bande eines $^1\Pi \to {}^1\Sigma$-Systems, das aus einfachen P-, Q- und R-Zweigen besteht. Die zu den Isotopen $B^{10}H$ und $B^{11}H$ gehörigen Banden sind beobachtet. Außerdem wurde noch ein $^3\Pi \to {}^3\Sigma$-System beobachtet, das bei kleiner Rotation Triplettaufspaltung zeigt.

Farkas (45) diskutiert Intensitätsanomalien und Linienverbreiterungen der *AlH*-Banden in Absorption im Zusammenhang mit der Prädissoziation.

Einen Beitrag zur Kenntnis der *CH*-Banden liefert Granath (46), der die Raffetybanden als solche erkennt. Heimer (47) bringt eine genauere Analyse der $^2\Sigma^+ \to {}^2\Pi$-Bande bei 3143 ÅE.

Banden, die dem Arsenhydrid *AsH* angehören sollen, wurden von Kimball und Bates (48) bei 32380,2 cm^{-1} und 31636,9 cm^{-1} angegeben und als $^1\Sigma \to {}^1\Sigma$-Banden aufgefaßt. Rydberg (49) glaubt aber, daß es sich hier um *CH*-Banden handle.

Von Wismuthydrit *BiH* geben Hulthen und Heimer (50) außer den schon bisher bekannten $^1\Sigma^+ \to {}^1\Sigma$-Banden noch ein $^1\Sigma^+ \to {}^1\Pi$-System an. Ferner wird ein weiteres $^1\Sigma^+ \to {}^1\Sigma$-System beobachtet, das mit den bisherigen Systemen nichts zu tun hat und sich durch große Kernabstände auszeichnet.

Die Analyse der bekannten *OH*-Banden wurde von Almy und Rahrer (51) durch Einordnung einiger schwacher $R^{(-)}_{(+)}$- und $P^{(+)}_{(-)}$-Zweige vervollständigt. Aus der Tatsache, daß bei *OH* keine höheren Schwingungszustände des oberen Elektronenzustands als $v' = 2$, bei *NH* keine höheren als $v' = 1$ auftreten, schließt Bates (52) auf Prädissoziation. Die Dissoziationswärmen

der Grundzustände von OH und NH ergeben sich hieraus bezüglich zu 5,01 und 4,4 Volt.

Bei den Rotationsschwingungsbanden der Salzsäure HCl im Ultraroten ist besonders eingehend die Isotopenfrage erörtert worden. Hettner und Böhme (53) bestätigen das von Becker (54) angegebene Chlorisotop Cl^{39}, dessen Existenz aber von Hardy und Sutherland (55) wie auch von Ashley und Jenkins (56, 57) bestritten wird[1]). Die Banden, die zu dem Isotopenmolekül H^2Cl^{35} mit dem H-Isotop von der Masse 2 gehören, wurden von Hardy, Barker und Dennison beobachtet (58). Mit Hilfe dieser Banden konnte eine genaue Atomgewichtsbestimmung der beiden Wasserstoffisotopen vorgenommen werden.

Die Spektren der Elemente B, C, N, O und ihrer zweiatomigen Verbindungen untereinander.

Mit Hilfe des Boroxydspektrums BO haben Jenkins und Mc. Kellar (60) das Massenverhältnis der Borisotopen B^{10} und B^{11} genau ermittelt.

Intensitätsverhältnisse an den Swanbanden des Kohlenstoffs C_2 wurden von Johnson und Tawde (61) untersucht.

Die früher nur mangelhaft publizierten roten Zyanbanden sind von Jenkins, Roots und Mulliken (62) und von Parker (164) neu analysiert worden. Sie haben sich, wie zu erwarten, als ${}^2\Pi_i \rightarrow {}^2\Sigma$-Übergang erwiesen und zeigen eine Detailstruktur, die der der α-Banden des Boroxyds sehr ähnlich ist. Die schon früher bekannten Störungen dieser Banden sind ebenfalls nochmals diskutiert worden. Die Nullinienformel der roten Zyanbanden lautet:

$$\left.\begin{aligned} \nu = 10903{,}13 + 1775{,}78\,v' - 12{,}883\,v'^2 \\ - 2055{,}61\,v'' + 13{,}176\,v''^2 . \end{aligned}\right|$$

Die Intensitätsverteilung im violetten Zyanbandensystem in Kometenspektren untersucht Wurm (63).

Die Rotationsstrukturanalyse der 1. negativen Kohlebanden des CO^+ ist von Schmid (64) korrigiert worden. Die sogenannten Kometenschweifbanden des gleichen Moleküls sind ausführlich von Coster, Brons und Bulthuis auf ihre Rotationsstruktur untersucht worden. Jede Bande besteht aus zwölf Zweigen (65), wie das bei einem ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-Übergang zu erwarten ist.

Die ersten negativen Stickstoffbanden von N_2^+ wurden von Coster und Brons (66, 67) sorgfältig untersucht. Die Nullinienformel lautet:

$$\left.\begin{aligned} \nu = 25566{,}0 + 2396{,}22\,v' - 24{,}070\,v'^2 - 0{,}6365\,v'^3 \\ - 0{,}04940\,v'^4 - 2191{,}02\,v'' \\ + 16{,}196\,v''^2 + 0{,}0400\,v''^3 . \end{aligned}\right|$$

Bei den Schwingungstermen des oberen Elektronenzustands finden Störungen statt, aber nur für ungerade Schwingungsquantenzahlen. Sie erfolgen offenbar durch einen verkehrten ${}^2\Pi$-Term. Diese Störungen wurden auch von Childs (68) untersucht. Die Intensität der Linien in den Zweigen der 1. negativen N_2^+-Banden gehorcht der Boltzmannverteilung bei Anregung der Banden in der Hohlkathode, wie von Lindt (69) nachgeprüft wurde.

Merkwürdig wenig Arbeiten liegen über die Banden des neutralen Kohlenoxyds vor, obwohl die Spektren dieses wichtigen Moleküls noch recht ungeklärt sind. Knauß und Cotton (70) beobachten, daß die Cameronbanden bei niedrigen Drucken in der elektrodenlosen Ringentladung intensiver als die 4. positiven Kohlebanden sind. Henning (71) ermittelt im fernen Ultraviolett zwischen 700 ÅE. und 900 ÅE. eine große Zahl zum Teil diffuser Absorptionsbanden des CO-Moleküls, deren Deutung aber noch aussteht. Dieke und Mauchly (72, 73) haben die 3. positive Kohlegruppe analysiert und stellen sicher, daß diese ein ${}^3\Sigma \rightarrow {}^3\Pi$-Übergang aber nicht ${}^5\Sigma \rightarrow {}^5\Pi$ ist. Von den bei einem solchen Übergang theoretisch möglichen 27 Zweigen besitzen mehrere einen anormalen Verlauf (S-, T-, O-, N-Zweige) und sind auch schwächer, so daß sie nicht immer alle wirklich beobachtet werden können. Die beobachteten Zweige sind aber im Einklang mit der Deutung.

Auch mit den Stickstoffbanden hat man sich in den letzten Jahren überraschend wenig beschäftigt. Appleyard (74) untersucht die Rotationsstruktur der $a \rightarrow X$-Banden im Vakuumultraviolett und zeigt, daß diese wahrscheinlich ein ${}^1\Pi_u \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$-Übergang sind. Außerdem gibt er noch zwei neue Banden bei 2033,6 ÅE. und 2112,1 ÅE. an. Die erste positive Stickstoffgruppe ist sehr sorgfältig von Naudé (75) analysiert worden. Sie stellt einen ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$-Übergang dar und folgt sehr gut den für einen solchen zu erwartenden Gesetzmäßigkeiten. Sie besitzt 27 Zweige die auch von Naudé fast vollständig ermittelt werden konnten. Intensitätsmessungen an der ersten positiven Stickstoffgruppe sind von Cavalloni (76) ausgeführt worden. Das Mengenverhältnis der beiden Stickstoffisotopen $N^{14} : N^{15}$ ist von Urey und Murphy (77) zu 346 : 1 bestimmt worden. Die Dissoziationswärme des

1) Kallmann und Lasareff geben an, mit dem Massenspektrograph HCl^{39} gefunden zu haben (59).

normalen N_2-Moleküls berechnet Datta (78) aus dem langwelligen Beginn der kontinuierlichen Absorption von N_2O. Der angegebene Wert von 8,8 Volt wurde aber von Sutton (79) unter Verwendung eines besseren Wertes für die Bildungswärme von N_2O auf 9,0 Volt erhöht.

Auf Intensitätsmessungen an den Stickoxydbanden von Cavalloni (76) und Urey und Murphy (77) sei nur hingewiesen, ebenso auf die Abnahme der vom $^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ ausgehenden Absorptionsbanden bei tiefer Temperatur, die von Brody, Millner und Schmid beobachtet wird (80).

Eine detaillierte Analyse der 1. negativen Sauerstoffbanden O_2^+ wird von Stevens (81) ausgeführt. Sie sind ein $^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$-Übergang mit 4 R-Zweigen (R_{++}, R_{+-}, R_{-+}, R_{--}) und 4 analogen P-Zweigen. Q-Zweige fehlen oder sind sehr schwach.

Mit den Banden des normalen Sauerstoffmoleküls O_2 beschäftigen sich eine größere Anzahl von Arbeiten. Malan (82) dehnt die Schumann-Runge-Füchtbauer-Banden bei Temperaturen bis 1400° bis 2500 ÅE. aus. An den atmosphärischen Sauerstoffbanden bringen Babcock und Hoge (83), wie auch Mecke und Baumann (84) bessere Messungen der (1,1)-Banden. Sehr interessant sind die Untersuchungen von Finkelnburg und Steiner (85) und Herzberg (86) über bisher unbekannte Absorptionsspektren des Sauerstoffs im Quarzultraviolett. Bei hohem Druck treten neue Absorptionsbanden hervor (85), deren Intensität quadratisch mit dem Druck wächst. Offenbar wird durch Wechselwirkung zweier O_2-Moleküle (O_4-Bildung?) ein sonst verbotener Übergang des O_2-Moleküls zum Vorschein gebracht. Vielleicht handelt es sich um $^3\Delta \rightarrow {}^3\Sigma$-Banden von O_2. Herzberg findet im gleichen Spektralgebiet gut aufgelöste Banden bei sehr langen Schichten, die sicher auch einem verbotenen Übergang zugehören. Ob und in welchem Zusammenhang die Beobachtungen von Finkelnburg und Steiner und die von Herzberg stehen, ist noch nicht klar. Es sei in diesem Zusammenhang bemerkt, daß Lewis und Elbe (87) aus Beobachtungen an der spezifischen Wärme des Sauerstoffs auf das Vorhandensein eines Δ-Terms schließen, und daß Breßler und Kondratjew (88) aus dem Wert der Sutherlandkonstante von O_2 für die Dissoziationsarbeit von O_4 einen Wert zwischen 127 und 138 cal errechnet haben.

Halogene.

Die Untersuchung der Spektren der Halogene ist in den letzten Jahren in das entscheidende Stadium getreten. Es liegen daher hierüber eine ganze Reihe von neuen und interessanten Arbeiten vor. Insbesondere hat Mulliken (2, 89, 90, 91) die theoretischen Grundlagen für die Deutung der Halogenspektren geschaffen.

Bei den Halogenen hat man zunächst zu unterscheiden, ob das Molekül symmetrisch ist, wie bei den Elementmolekülen F_2, Cl_2, Br_2 und J_2, oder ob ein gemischtes Molekül vorliegt, wie bei $BrCl$, BrJ, JCl. Unter den symmetrischen Molekülen nimmt das weniger untersuchte Fluor eine Sonderstellung ein, da es im Gegensatz zu den schwereren anderen Halogenen noch als leichtes Molekül zu behandeln ist. Die angeführten theoretischen Gesichtspunkte beziehen sich also im wesentlichen nur auf Cl_2, Br_2 und J_2.

Die Halogenatome besitzen im Grundzustand einen verkehrten ^2P-Term, darüber hat man in ziemlichem Abstand einen ^4P-Term. Führt man zwei Halogenatome zusammen und behandelt die hierbei entstehenden Molekülterme nach dem Hundschen Kopplungsfall a, so gehen aus beiden Komponenten der beiden ^2P_i-Terme folgende Molekülterme hervor:

$$^1\Sigma^+ \, ^1\Sigma^+ \, ^1\Sigma^- \, ^1\Pi \, ^1\Pi \, ^1\Delta \, .$$
$$^3\Sigma^+ \, ^3\Sigma^+ \, ^3\Sigma^- \, ^3\Pi \, ^3\Pi \, ^3\Delta \, .$$

Bei symmetrischen Molekülen besitzen die Terme noch die Symmetrieeigenschaften „gerade" bzw. „ungerade" (g und u), und man hat die Terme:

$$^1\Sigma_g^+ \, ^1\Sigma_g^+ \, ^1\Sigma_u^- \, ^1\Pi_g \, ^1\Pi_u \, ^1\Delta_g \, .$$
$$^3\Sigma_u^+ \, ^3\Sigma_u^+ \, ^3\Sigma_g^- \, ^3\Pi_u \, ^3\Pi_g \, ^3\Delta_u \, .$$

Nach Untersuchungen von Elliott (92, 93) bestehen die Absorptionsbanden des Chlors aus einfachen P- und R-Zweigen, so daß man sie als $^1\Sigma \leftarrow {}^1\Sigma$-Banden deuten möchte. Andrerseits ist aber sicher, daß die Dissoziationsprodukte sowohl des oberen, wie auch des unteren Terms von Cl_2 Cl-Atome mit einer der beiden Komponenten des ^2P_i-Terms sind. Unter den aus diesen Atomtermen theoretisch herleitbaren $^1\Sigma$-Termen, nämlich $^1\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_g^+$ und $^1\Sigma_u^-$ befindet sich aber kein Paar, welches miteinander kombinieren kann, da Σ^+-Terme nicht mit Σ^--Termen, Σ_g-Terme nicht mit Σ_g kombinieren. Man muß deshalb auf die naheliegende Deutung der Cl_2-Absorptionsbanden als $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$-Kombination verzichten, und damit ist klar, daß die gewöhnlichen molekültheoretischen Hilfsmittel zur Deutung der Bandenspektren für die Halogene unzureichend sind.

Nach Mulliken (89, 90, 91) können die Halogene nicht nach Hunds Fall a behandelt werden. Die Koppelungsverhältnisse liegen vielmehr folgendermaßen. Nähert man zwei Halogenatome

aneinander an, so ist bei großem Kernabstand die Wechselwirkung so klein, daß die Koppelung von Spin und L der einzelnen Atome nur wenig beeinträchtigt wird. Spin und L der einzelnen Atome werden also je eine gequantelte Resultante J_1^a und J_2^a bilden, und diese werden sich zur Molekülachse unter Ausbildung einer gequantelten Drehimpulskomponente Ω orientieren. Dieser Sachverhalt wird bei den schwereren Halogenmolekülen (I_2) am klarsten ausgeprägt sein, beim mittelschweren Cl_2 wird der wirkliche Koppelungszustand zwischen dem hier geschilderten und dem Hundschen Fall *a* liegen, während beim leichten F_2 wohl der Fall *a* noch eine gute Näherung sein dürfte. Es tritt aber noch die weitere Komplikation hinzu, daß Terme mit großer Bindungsenergie vermöge eben dieser eine größere Tendenz zu Fall *a* zeigen werden, und daß Terme hoher Anregung wegen der geringeren Multiplettaufspaltung ebenfalls den hier geschilderten Mullikenschen Fall *c* weniger gut repräsentieren werden. Bei der Deutung eines Halogenspektrums müssen alle diese Gesichtspunkte gegeneinander abgewogen werden.

Im Fall *c* haben wir bei symmetrischen Halogenmolekülen drei Terme der getrennten Atome in Betracht zu ziehen, nämlich: ${}^2P_{\frac{3}{2}} + {}^2P_{\frac{3}{2}}$; ${}^2P_{\frac{3}{2}} + {}^2P_{\frac{1}{2}}$ und ${}^2P_{\frac{1}{2}} + {}^2P_{\frac{1}{2}}$. Aus der energieärmsten Konstellation ${}^2P_{\frac{3}{2}} + {}^2P_{\frac{3}{2}}$ gehen Molekülterme mit folgenden Ω-Werten hervor: $\Omega = 3_u$, 2_u, 2_g, 1_u, 1_u, 1_g, 0_u^-, 0_g^+, 0_u^-, 0_g^+. g und u bedeuten hier in der üblichen Weise die Symmetrieeigenschaft gerade bzw. ungerade, die bei den o-Termen mit + und — bezeichnete Symmetrie ist dieselbe, die die Σ^+- und Σ^--Terme im Fall *a* unterscheidet. Der Grundterm der symmetrischen Halogenmoleküle ist nun mit Sicherheit einer der beiden 0_g^+-Terme. Da dieser Term ziemlich feste Bindung zeigt, hat man eine gewisse Berechtigung, ihn nach Fall *a* zu behandeln, wobei er dann die Bezeichnung ${}^1\Sigma_g^+$ erhalten muß. Mit diesem Term können nur die beiden Terme 1_u, 1_u kombinieren, da g nur mit u, 0^+ aber nur mit 1 oder 0^+ kombiniert. Aus der Konstellation ${}^2P_{\frac{3}{2}} + {}^2P_{\frac{1}{2}}$ gehen die Molekülterme mit den Ω-Werten: 2_u, 2_g, 1_u, 1_u, 1_g, 1_g, 0_u^+, 0_u^-, 0_g^+, 0_g^- hervor. Von diesen können mit dem Grundterm die Terme 1_u, 1_u und 0_u^+ kombinieren. Aus der Konstellation ${}^2P_{\frac{1}{2}} + {}^2P_{\frac{1}{2}}$ erhält man Terme mit den Ω-Werten: 1_u, 0_u^-, 0_g^+, von denen wieder nur 1_u mit dem Grundterm kombinieren kann.

Hat man es mit unsymmetrischen Halogenmolekülen zu tun, so ist die Lage noch verwickelter. Es gibt zunächst vier verschiedene Konstellationen der getrennten Atome:

$${}^2P_{\frac{3}{2}} + {}^2P_{\frac{3}{2}}, \quad {}^2P_{\frac{3}{2}} + {}^2P_{\frac{1}{2}}; \quad {}^2P_{\frac{1}{2}} + {}^2P_{\frac{3}{2}}, \quad {}^2P_{\frac{1}{2}} + {}^2P_{\frac{1}{2}}$$

aus denen die Molekülterme:

$${}^2P_{\frac{3}{2}} + {}^2P_{\frac{3}{2}}: 3, 2, 2, 1, 1, 1, 0^+, 0^+, 0^-, 0^-,$$
$${}^2P_{\frac{3}{2}} + {}^2P_{\frac{1}{2}}: 2, 1, 1, 0^+, 0^-,$$
$${}^2P_{\frac{1}{2}} + {}^2P_{\frac{3}{2}}: 2, 1, 1, 0^+, 0^-;$$
$${}^2P_{\frac{1}{2}} + {}^2P_{\frac{1}{2}}: 1, 0^+, 0^-$$

hervorgehen. Der Grundterm des Moleküls ist einer der aus ${}^2P_{\frac{3}{2}} + {}^2P_{\frac{3}{2}}$ entstehenden 0^+-Terme. Theoretisch kann er mit allen 0^+- und 1-Termen kombinieren. Nach diesen Gesichtspunkten muß eine Deutung der empirischen Halogenspektren versucht werden.

Das Emissionsspektrum des Fluors ist von Aars (94) neu untersucht worden. Die Analyse von Gale und Monk (95) wird bestätigt. Merkwürdigerweise ergibt die Untersuchung des Intensitätswechsels ein Intensitätsverhältnis der starken zu den schwachen Rotationslinien, das größer als 3 : 1 ist. Nach Franck könnte dies dadurch zu erklären sein, daß durch Stöße von Orthomit Paramolekülen Auslöschung erfolgt, nicht aber bei Stößen von Para- mit Para- und Orthomit Orthomolekülen. Hierdurch würde die Auslöschung durch Stoß bei Paramolekülen viel größer als bei Orthomolekülen werden, so daß das zu große Intensitätsverhältnis durch Stoßauslöschung vorgetäuscht wäre. Der Kernspin des F-Atoms wäre dann doch gleich $\frac{1}{2}$ anzunehmen. Von den beiden am Emissionsspektrum des F_2 beteiligten Termen ${}^1\Sigma$ und ${}^1\Pi$ ist keiner der Grundterm des F_2-Moleküls. Über diesen ist spektroskopisch nichts Unmittelbares bekannt. Seine Dissoziationswärme wird von Desai auf dem Umweg über die Spektren der Alkalifluoride zu 76 ± 2 Kcal angegeben (96).

Für das Absorptionsbandensystem des Cl_2 habe ich früher (1) infolge eines Mißverständnisses eine unrichtige Kantenformel angegeben. Sie muß richtig für $Cl^{35}Cl^{35}$ lauten:

$$\left.\begin{aligned} \nu = 17701{,}1 &+ (255{,}7\, v' - 5{,}41\, v'^2) \\ &- (560{,}9\, v'' - 4{,}0\, v''^2)\,. \end{aligned}\right\}$$

Gibson und Bayliss (97) untersuchen die kontinuierliche Absorption des Chlors bei verschiedenen Temperaturen und können die von $v' = 0$ und $v'' = 1$ herrührenden Intensitätsanteile trennen. Für $v'' = 0$ ergibt sich eine Intensitätsverteilung über das Spektrum mit einem, für $v' = 1$ eine solche mit 2 Maxima. Dies ist eine direkte experimentelle Bestätigung der Vorstellungen über die Form der Eigenfunktionen der Schwingung.

Das Spektrum von Br_2 wurde von Brown neu untersucht (98, 99). Für das schon länger

bekannte Bandensystem gibt er die Kantenformel

$$\nu = 15831{,}2 + (163{,}81\,v' - 1{,}59\,v'^2 - 0{,}0087\,v'^3) - (322{,}71\,v'' - 1{,}15\,v''^2)$$

an. Die Numerierung ist durch Isotopiebeobachtungen in beiden Zuständen gesichert. Ein weiteres langwelligeres Bandensystem hat für kleine v' die Kantenformel:

$$\nu = 14734 + (112{,}8\,v' - 3{,}4\,v'^2) - (322{,}7\,v'' - 1{,}15\,v''^2).$$

Hier ist die Numerierung des oberen Zustands noch nicht gesichert. Die Dissoziationswärme des Grundzustands ergibt sich zu 1,961 Volt. Auch die Rotationsstruktur der Br_2-Banden wird von Brown (99) analysiert. Es findet sich je ein einfacher P- und R-Zweig für die 3 Isotopenmoleküle $Br^{79}Br^{79}$, $Br^{79}Br^{81}$ und $Br^{81}Br^{81}$. Bei den symmetrischen Molekülen $Br^{79}Br^{79}$ und $Br^{81}Br^{81}$ ist Intensitätswechsel angedeutet. Kondratjew und Polak (100) beobachten, daß die Br_2-Banden mit $v' \geqq 20$ selektive stark druckverbreitert werden und zwar sowohl durch Eigendruck wie auch durch beigemischtes O_2. Dies soll eine der Prädissoziation entsprechende durch Stöße hervorgerufene Erscheinung sein.

Über die J_2-Banden sind zahlreiche und sehr verschiedenartige Untersuchungen ausgeführt worden. Hirschlaff (101, 102) untersucht die im Rot bei Erhitzen auftretenden Banden und kann zeigen, daß sie sämtlich in das $C \leftrightarrow A$-System eingeordnet werden können. Der beim Erhitzen in Erscheinung tretende B-Term entspräche dann also wohl einfach den höheren Schwingungsniveaus des Grundterms. Agarbiceanu (103, 104) befaßt sich mit den Intensitätsunregelmäßigkeiten der durch Hg 5461 hervorgerufenen Resonanzzüge. Die aus der Existenz schwacher antistokesscher Glieder gefolgerte Forderung (104) die v''-Zählung um 4 Einheiten zu erhöhen halte ich für abwegig.

Brown (105) beobachtet ein neues Bandensystem im nahen Ultrarot zwischen 8300 und 9300 ÅE. mit der Kantenformel:

$$\nu = 11803 + (43{,}0\,v' - 1{,}0\,v'^2 + 0{,}008\,v'^3) - (214\,v'' - 0{,}6\,v''^2).$$

Der obere Zustand hat eine Dissoziationswärme von nur 0,08 Volt und zerfällt in zwei normale J-Atome im $^2P_{\frac{3}{2}}$-Zustand. Er kann nicht mit dem Pringsheimschen B-Niveau identisch sein, da dieses nicht mit dem Grundzustand kombinieren kann. Hirschlaff (102) untersucht die durch Einstrahlung von Hg 2537 verursachten Resonanzzüge und auch die Mac-Lennan-Banden. Seine merkwürdige Angabe, daß nur die zu ungeraden v'' gehörigen Glieder des Resonnanzzuges auftreten, halte ich für einen Fehler der Analyse. Turner (106, 107) und Samson (106) beobachten einen merkwürdigen Einfluß von Ar auf die Jodbanden. Strahlt man grünes Licht ein, so wird in einem Gemisch von J_2 und Ar Jod dissoziiert, während ohne Argon dies nicht der Fall ist. Die Emission und Fluoreszenz der Banden mit $v' \geqq 12$ ist bei Argonzusatz stark herabgedrückt. Dies alles wird als eine Art Prädissoziation durch Stöße angesehen.

Die Deutung vieler Tatsachen ergibt sich ziemlich zwanglos aus der Fig. 2, die einen Teil der Molekülzustände des J_2-Moleküls nach Mulliken (89) darstellt. Der Grundzustand o_g^+ kann auch mit einigem Recht $^1\Sigma_g^+$ gedeutet werden.

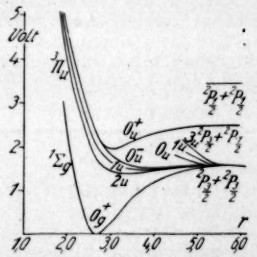

Fig. 2. Potentialkurven des J_2.

Darüber hat man drei ungerade Terme 2_u, 1_u, 0_u^-, die in normale Atome dissoziieren. Die nicht interessierenden geraden Terme werden nicht diskutiert. Im Koppelungsfall a würden diese 3 Terme die 3 Komponenten eines verkehrten $^3\Pi_i$-Terms bilden, wobei zu der Komponente $^3\Pi_o$ noch der in ein angeregtes und ein unangeregtes Atom dissoziierende o_u^+-Term genommen werden muß. Ein $^3\Pi_o$-Term muß ja schon ohne Rotation eine Aufspaltung in zwei Terme zeigen, die zwar meist klein ist, aber bei wachsendem Kernabstand so wachsen kann, daß die Teilterme weit auseinandertreten. (J^a Entkoppelung.) Das Hauptabsorptionssystem der Halogene ist ein $o_u^+ \leftarrow o_g^+$-System und zeigt daher einfache P- und R-Zweige. Bei Cl_2, wo der Fall a noch etwas ausgeprägt ist, ist dies eine Interkombination $^3\Pi_o \leftarrow {}^1\Sigma$, und deshalb ist die Absorption bei Cl_2 wenig intensiv. Das langwelligere Bandensystem, das bei Br_2 und J_2 beobachtet ist, entspricht dem Übergang $1_u \leftarrow o_g^+$ und wäre im Fall a als $^3\Pi_1 \leftarrow {}^1\Sigma$ zu deuten. Ein Bandensystem $2_u \leftarrow o_g^+$ ist nicht zu erwarten, da die Auswahlregel $\Delta\Omega = 0, \pm 1$ gilt. Aus normalen Atomen wären noch die weiteren Terme 0_u^-, 1_u, 3_u zu erwarten, die aber vermutlich unstabil und daher in der Figur nur

skizziert sind. Man darf vermuten, daß sie für die magnetische Prädissoziation und die Prädissoziation durch Stöße verantwortlich zu machen sind.

Ein Absorptionsspektrum des Bromchlorids *BrCl* haben Cordes und Sponer (108) im Vakuumultraviolett beobachtet. Es kann in zwei Bandensysteme eingeteilt werden. Der obere Term dürfte in ein normales *Cl*-Atom im $^2P_{\frac{3}{2}}$- und ein *Br*-Atom im ^4P-Zustand dissoziieren. Im sichtbaren Spektralgebiet sollen Banden des *BrCl* von Brown (Fußnote in 108) identifiziert worden sein. Im Quarzultraviolett findet sich ein Absorptionskontinuum mit dem Intensitätsmaximum bei 2150 ÅE.

Das Bandenspektrum des Jodchlorids *JCl* ist ausgiebig untersucht und theoretisch diskutiert worden. Darbyshire (109) untersucht das schon länger bekannte Absorptionsspektrum des *JCl* zwischen 6837 und 5144 ÅE. und gibt die Kantenformel:

$$\nu = 13768{,}4 + (207{,}1\,v' - 2{,}6\,v'^2) \Big| - (381{,}4\,v'' - 1{,}58\,v''^2) \Big|$$

an. Die Dissoziationswärme des oberen Zustands extrapoliert sich hieraus zu 0,455 Volt. Nimmt man an, daß beide Terme in normale Atome im $^2P_{\frac{3}{2}}$-Zustand dissoziieren, so berechnet sich hieraus die Dissoziationswärme des Grundzustands zu 2,14 Volt, während man durch Extrapolation 2,85 Volt erhält. Der hierin ausgedrückten scheinbaren Überschneidung der Potentialkurven sollte man aber wegen der Extrapolation keine Bedeutung zulegen. Brown und Gibson (110) analysieren Banden bei 17446 (3 ← 1), 17827 (3 ← 0), 17694 (2 ← 0) und 17577 (4 ← 1) cm^{-1}, die im Dissoziationskontinuum des vorigen Bandensystems liegen. Auch die Rotationsstruktur ist erkennbar. Diese Banden gehören zu einem zweiten System mit einer Konvergenzgrenze bei 2,25 Volt, während das obige System eine Konvergenzgrenze von 2,14 Volt besitzt. Die Differenz entspricht gerade der Anregungsenergie $^2P_{\frac{1}{2}} - {}^2P_{\frac{3}{2}}$ des Chlors, so daß man also annehmen darf, daß das zweite System in ein Jodatom im $^2P_{\frac{3}{2}}$ und ein *Cl*-Atom im Zustand $^2P_{\frac{1}{2}}$ dissoziiert. Neben diesen beiden Systemen wird noch ein unvollständiges und diffuses drittes System angegeben, das dieselbe Konvergenzgrenze besitzt. Außer diesen drei Bandensystemen ist noch ein Kontinuum mit einem Intensitätsmaximum bei 4700 ÅE. vorhanden und ein zweites Kontinuum bei 2400 ÅE. Cordes und Sponer (108) finden im Vakuumultraviolett zwischen 1670 und 1910 ÅE. zwei weitere Absorptionssysteme, deren obere Terme in normales *Cl* ($^2P_{\frac{3}{2}}$) und ein Jodatom in einem ^4P-Zustände dissoziieren dürften.

Noch weiter im Ultraviolett hatten Cordes und Sponer schon früher zwei weitere Absorptionsbandensysteme des *JCl* Moleküls notiert. In verschiedenartigen Lösungsmitteln sind die Absorptionsspektren des *JCl* von Morton und Gillam untersucht worden (112).

Das Jodbromid *JBr* haben Cordes und Sponer (108, 113) ebenfalls untersucht. Zwischen 6300 ÅE. und 5500 ÅE. gibt es eine große Anzahl von Absorptionsbanden, die in zwei Bandensysteme eingeordnet werden können. Nach Cordes (113) sollen die oberen Terme in $J(^2P_{\frac{3}{2}}) + Cl(^2P_{\frac{1}{2}})$ bzw. $J(^2P_{\frac{1}{2}}) + Cl(^2P_{\frac{3}{2}})$ dissoziieren. Im fernen Ultraviolett finden sich noch zwei weitere Bandensysteme zwischen 1728 ÅE. und 1974 ÅE., deren obere Zustände in normales Brom und Jod im ^4P-Zustand dissoziieren dürften. Im Rot geben Badger und Yost (114) noch ein System an, dessen Kantenformel:

$$\nu = 13251 + 105{,}9\,v' - 2{,}42\,v'^2 - 266{,}5\,v'' + 0{,}81\,v''^2$$

lautet. Der obere Term dieses Systems soll nach Cordes in zwei normale Atome dissoziieren.

Die Deutung der Spektren der unsymmetrischen Halogenmoleküle leidet darunter, daß alle Untersuchungen außer denen von Brown mit zu geringer Dispersion ausgeführt sind, so daß bei der Analyse viele Unsicherheiten bleiben. Zunächst springt das einigermaßen analoge Verhalten der 3 Moleküle *JCl*, *JBr* und *BrCl* in die Augen. Am besten ist *JCl* untersucht; deshalb hat dort ein Deutungsversuch die meisten Aussichten. Wie bei allen Halogenen ist der Grundterm ein o^+ oder $^1\Sigma^+$-Zustand. Aus zwei normalen Atomen im $^2P_{\frac{3}{2}}$-Zustand gehen außer diesem noch ein weiterer o^+-Zustand und drei 1-Zustände hervor, die alle mit dem Grundzustand kombinieren können. Es ist aber nur je ein entsprechendes Bandensystem gefunden, nämlich das schon lang bekannte System bei *JCl* und das von Badger und Yost angegebene System bei *JBr*. Es wird von Brown und Gibson (110) wie auch von Cordes und Sponer (108) übereinstimmend als $1 \leftarrow o^+$ oder $^3\Pi_1 \leftarrow {}^1\Sigma^+$-System angesprochen. Zu den anderen beiden möglichen $1 \leftarrow 0$ und dem $o^+ \leftarrow o^+$ Übergang gehörige Spektren sind nicht beobachtet worden. Aus $^2P_{\frac{3}{2}}J$ und $^2P_{\frac{1}{2}}Cl$ bzw. $^2P_{\frac{1}{2}}Br$ gehen die Terme o^+, 1, 1 hervor, die mit dem Grundterm kombinieren können. Hier bieten sich bei *JCl* die zwei weiteren Systeme Browns und Gibsons und die zwei Systeme von Cordes bei *JBr* dar. Eines von ihnen möchte Brown als $o^+ \leftarrow o^+$ oder $^3\Pi_0 \leftarrow o^+$ ansprechen, während er für das zweite unvollständige und diffuse System eine sehr interessante Entstehungsweise durch Prädissoziation erwägt. Siehe Fig. 3 und Fig. 4. Durch Überschneidung und Ausbildung eines

Störgebiets der beiden Terme o^+ und $o^+({}^3\Pi_0^+)$ entsteht eine neue Potentialkurve, deren linker Ast sich aus dem o^+-Term, deren rechter aber aus

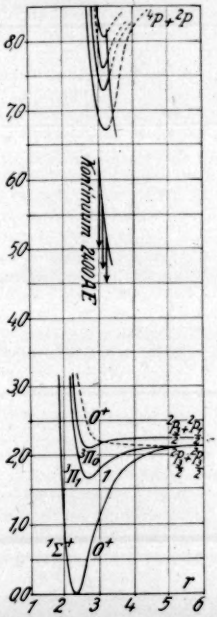

Fig. 3. Potentialkurven des Jodchlorids. *JCl*.

$^3\Pi_0^+$ zusammensetzt. Das Minimum liegt bei großen Kernabständen und ist sehr flach. Die Schwingungsquanten sind deshalb sehr klein. Wegen

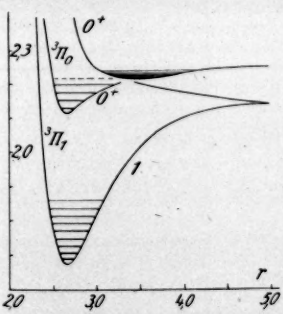

Fig. 4. Entstehung einer neuen Potentialkurve durch Prädissoziation bei *JBr*.

der Störung der beiden Terme findet jedoch Prädissoziation und deshalb Unschärfe statt. Das Kontinuum bei 2400 ÅE. bei *JCl* kann durch einen der vielen Abstoßungsterme entstehen. Die Wirkung eines weiteren Abstoßungsterms machen sich durch Prädissoziation der Banden im Vakuum ultraviolett bemerkbar. Trotz einiger schöner Teilresultate ist die Deutung der unsymmetrischen Halogenmoleküle aber noch mit vielen Unsicherheiten und Vieldeutigkeiten behaftet.

Halogensalze.

Die Absorptionsspektren der Silberhalogenide *AgCl*, *AgBr* und *AgJ* sind von Brice (115) untersucht worden. Es ergeben sich folgende Kantenformeln:

$$Ag^{107}Cl^{35}: \nu = 31574{,}4 + 274{,}9\,v' - 6{,}14\,v'^2 - 0{,}095\,v'^3 - 342{,}4\,v'' + 1{,}16\,v''^2,$$

$$Ag^{109}Br^{81}: \nu = 31246{,}2 + 176{,}3\,v' - 4{,}54\,v'^2 - 0{,}060\,v'^3 - 247{,}04\,v'' + 0{,}680\,v''^2,$$

$$Ag^{107}J: \nu = 31152{,}1 + 126{,}1\,v' - 5{,}25\,v'^2 - 0{,}050\,v'^3 - 205{,}75\,v'' + 0{,}433\,v''^2.$$

Die Banden aller drei Moleküle bedeuten vermutlich einen $^1\Sigma \leftrightarrow {}^1\Sigma$-Übergang. Aus der Formel, $r_0^2\omega_0 = 3000 \cdot 10^{-8}$ ergibt sich ein ungefährer Kernabstand von 2,1; 2,3; 2,4 ÅE. für *AgCl*, *AgBr* bzw. *AgJ*. Die Dissoziationswärmen der Grundzustände extrapolieren sich zu 3,11, 2,77 und 3,02 Volt, während chemische Untersuchungen 3,1, 2,6 und 2,0 Volt geliefert haben. Für die angeregten Zustände extrapoliert man 0,33, 0,21 bzw. 0,10 Volt. Es ist bisher nicht möglich festzustellen, in welche Atomkonfiguration die angeregten Terme dissozieren.

Über das Berylliumfluorid, *BeF*, macht Mulliken (116) die Angabe, daß es sich um einen $^2\Pi_i \rightarrow {}^2\Sigma$ handle, dessen $^2\Pi_i$-Term die Dublettaufspaltung $-14{,}46\ cm^{-1}$ habe.

Nach Brodersen (117) sind die früher von Querbach (118) dem *MgCl* zugeschriebenen ultraroten Banden mit den roten Zyanbanden identisch.

Die Banden von *CaF*, *SrF* und *BaF* sind von Harvey (119, 120), Jenkins (120) und Nevin (121) untersucht worden, wodurch die älteren Untersuchungen von Johnson (122, 123) sehr verbessert worden sind. Die Spektren dieser drei Moleküle zeigen unter sich große Ähnlichkeit und weisen auch gemeinsame Züge mit denen der Moleküle *ScO*, *YO* und *LaO* auf. Letzteres ist wohl verständlich, da ja die Zahl der Außenelektronen bei diesen Fluoriden und Oxyden dieselbe ist. Der Grundterm aller drei Moleküle ist ein $^2\Sigma$-Term. Darüber liegt ein $^2\Pi$-Term, der

Übergang von diesem zu dem Grundterm liefert bei *CaF* und *SrF* ein Bandensystem im Orange bzw. Rot; bei *BaF* liegt dies System schon im nahen Ultrarot. Etwas höher als der $^2\Pi$-liegt ein zweiter $^2\Sigma^*$-Term, der aber durch eine kleine Dublettaufspaltung verrät, daß hier nicht mehr ganz streng die Unterscheidung in Σ-, Π- usw. Terme möglich ist. Übergänge zwischen ihm und dem Grundterm liefern bei *CaF*- und *SrF*-Banden im Grün und Gelbgrün bei *BaF* im Rot. Noch höher findet sich ein zweiter $^2\Pi^*$-Term, der mit dem Grundterm ein ultraviolettes Bandensystem bei *CaF* und *SrF* und ein blaugrünes System bei *BaF* erzeugt. Schließlich ist bei *BaF* ein noch höherer Term *X*, der bisher noch ungedeutet ist, gefunden, der für ein violettes Bandensystem des Baryumfluorids verantwortlich zu machen ist. Bei *CaF* konnte Harvey (119) auch die Rotationsstruktur analysieren. Es treten bei den $^2\Pi \to {}^2\Sigma$-Banden zweimal 4 Zweige auf (in Wirklichkeit sind es natürlich 12 Zweige die teilweise nicht aufgelöst sind), die wie bei den α-Banden des Boroxyds zu verstehen sind. Die $^2\Sigma^* \to {}^2\Sigma$-Banden haben zwei Köpfe, was daher rührt, daß der obere $^2\Sigma$-Term eine beträchtliche Dublettaufspaltung zeigt. Die folgende Tabelle gibt einige Daten über die 3 Moleküle *CaF*, *SrF* und *BaF*.

Term	Anregungsenergie	Dublettaufspaltung	Schwingungsquant	
		CaF		
$^2\Sigma$	—	—	587,3	
$^2\Pi_{\frac{1}{2}}$	16482,1	75,1	593,1	
$^2\Pi_{\frac{3}{2}}$	16557,2			
$^2\Sigma^*$	18880,3	6,6	541,5	
	18895,9			
$^2\Pi^*_{\frac{3}{2}}$	29301,5	20,0	495,6	
$^2\Pi^*_{\frac{1}{2}}$	29321,5			
		SrF		
$^2\Sigma$	—	—	500,1	
$^2\Pi_{\frac{1}{2}}$	15068,9	279,1	508,0	
$^2\Pi_{\frac{3}{2}}$	15348,0			
$^2\Sigma$	17301,9	22,4	477,0	
$^2\Pi_{\frac{3}{2}}$	26977,8	63,5	452,5	
$^2\Pi_{\frac{1}{2}}$	27041,3			
		BaF		
$^2\Sigma$	—	—	469	1,8
$^2\Pi_{\frac{1}{2}}$	11647	634	435,5	1,68
$^2\Pi_{\frac{3}{2}}$	12281		436,7	1,82
$^2\Sigma$	14070,6	6,2	424,4	1,9
	14064,4			
$^2\Pi_{\frac{3}{2}}$	19998,2	199,0	455,8	
$^2\Pi_{\frac{1}{2}}$	20197,2			
X	26222,3	2070,0	504,9	1,54
	24152,3		508,4	1,88

Die Banden der Halogensalze von Quecksilber, Zink und Kadmium sind von Wieland (124, 125, 126), Butkow (127), Sponer (128) und Kondratjew (129) bearbeitet worden. Die Dämpfe dieser Salze sind an sich dreiatomig, und das hat zur Folge, daß man in Absorption im wesentlichen Banden der dreiatomigen Moleküle, bzw. deren Zerfallskontinua in zweiatomige Moleküle beobachtet. In Emission im Geißlerrohr hat man Überlagerungen der Spektren der dreiatomigen Moleküle und deren zweiatomiger Zersetzungsprodukte. Die einfachsten Verhältnisse trifft man bei Fluoreszenzversuchen an. Wieland (125, 126) deutet diejenigen Fluoreszenzspektren als Spektren der zweiatomigen Zerfallsprodukte, die bei Einstrahlung in einem kontinuierlichen Absorptionsgebiet der dreiatomigen Moleküle erscheinen. Es ist zweifellos, daß dieser Gesichtspunkt bei vorsichtiger Anwendung tatsächlich erlaubt, die Spektren der zweiatomigen Moleküle aus dem Gesamtspektrum herauszulösen. Im folgenden werden nur die Spektren der zweiatomigen Halogenide besprochen, die der dreiatomigen werden in einem diesem Bericht nachfolgenden zweiten Teil ihren Platz finden.

Bei ultravioletter Einstrahlung meist unter 2000 ÅE. lassen sich bei HgJ_2, $HgBr_2$, $HgCl_2$, jeweils drei Fluoreszenzbandensysteme beobachten, die mit *B*, *C*, *D* bezeichnet werden mögen. Ihre Erregungsgebiete sind drei kontinuierliche Absorptionsgebiete *b*, *c*, *d* der dreiatomigen Moleküle. Der untere Elektronenzustand aller drei Systeme scheint jeweils derselbe zu sein und wird als der Grundzustand der zweiatomigen Moleküle angesprochen. Die oberen Zustände solien in ein normales Halogenatom und ein angeregtes Metallatom im $^3P_0$-Zustand bei *B* und *C* im $^3P_1$-Zustand bei *D* dissoziieren, während der Grundzustand in normales Metall und normales Halogen dissoziiert.

Die Analyse ist bei den Quecksilbersalzen am besten durchgeführt, bei den Kadmium- und Zinksalzen kann man wohl in analoger Weise wie bei den Quecksilbersalzen schließen. Die Kantenformeln einiger der diskutierten Bandensysteme lauten:

$$HgCl^{35}: D: \nu = 39725{,}0 + (339{,}68v' - 1{,}724v'^2 - 0{,}0096v'^3) - (209{,}80v'' - 1{,}704v''^2 - 0{,}0092v''^3),$$

$$HgBr: D: \nu = 38595{,}5 + (227{,}5v' - 0{,}95v'^2) - (185{,}3v'' - 0{,}975v''^2),$$

$$HgJ: D: \nu = 36130 + 175v' - 120v'',$$

$$HgJ: C: \nu = 32784 + (233{,}3v' - 2{,}25v'^2) - (124{,}0v'' - 1{,}0v''^2).$$

Neben den Systemen *B*, *C* und *D*, die etwas genauer untersucht sind, existieren noch Fluoreszenzbanden *E* und zwei weitere Systeme, die von Prileshajewa (130) angegeben werden, über die man aber nicht viel weiß.

Banden von Borchlorid, *BCl*, haben Lochte-Holtgreven und van der Vleugel (131) kurz beschrieben. Tawde und Johnson (132) beobachten in einer Geißlerentladung in Borfluorid Banden, die vielleicht dem Molekül *BF* zukommen.

Ein Bandensystem des Siliziumchlorids, *SiCl*, ist von *Datta* (133) bei Entladungen in $SiCl_4$ beobachtet und analysiert worden. Hierbei wurden die zu den $Si^{29}Cl^{35}$ und $Si^{28}Cl^{37}$ gehörigen Banden getrennt. Die Kantenformel lautet:

$$\nu = \begin{matrix} 33977{,}1 \\ 34185{,}2 \end{matrix} + 698{,}7v' - 1{,}30v'^2 - 531{,}4v'' + 1{,}75v''^2.$$

Eine genauere Analyse der Banden des Wismutchlorids, *BiCl*, mit den Isotopenmolekülen $BiCl^{35}$ und $BiCl^{37}$ liefert Saper (134). Die Kantenformeln sind:

$$BiCl^{35}: \nu = 21758{,}1 + 218{,}5v' - 2{,}65v'^2 - 307{,}6v'' + 0{,}95v''^2.$$

$$BiCl^{37}: \nu = 21759{,}0 + 213{,}5v' - 2{,}53v'^2 - 300{,}5v'' + 0{,}91v''^2.$$

Oxyde.

L. Herzberg (135) findet ein neues System des Berylliumoxyds, *BeO*, im Rot und nahen Ultrarot mit *P*-, *Q*- und *R*-Zweig, das als $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-System zu deuten ist.

Das Magnesiumoxyd, *MgO*, zeigt im Rot und im Grün je ein Bandensystem, die neuerdings von Mahanti (136) untersucht wurden. Die Kantenformeln lauten:

$$\nu = 16506{,}26 + 817{,}90v' - 4{,}05v'^2 - 661{,}33v'' + 4{,}41v''^2,$$

$$\nu = 19962{,}81 + 807{,}93v' - 3{,}74v'^2 - 766{,}61v'' + 4{,}81v''^2.$$

Die Übereinstimmung mit der älteren Analyse der grünen Banden von Ghosh, Mahanti und Mukherjee (137) ist nicht gut.

Banden des Kalziumoxyds haben Brodersen (138) und Mahanti (136) untersucht. Im nahen Ultrarot gibt es ein System (138) mit der Kantenformel:

$$\nu = 13671{,}0 + 702{,}6v' - 5{,}2v'^2 - 714{,}4v'' + 4{,}1v''^2.$$

Die Rotationsstruktur mit einfachem *P*- und *R*-Zweig weist dieses System als ein $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$-System aus. Die sogenannten Metallbanden des *CaO* werden von Mahanti (136) in zwei Systeme mit den Kantenformeln:

$$\nu = 23773{,}98 + 714{,}87v' - 11{,}66v'^2 - 804{,}68v'' + 6{,}60v''^2,$$

$$\nu = 28746{,}97 + 560{,}58v' - 4{,}48v'^2 - 721{,}81v'' + 3{,}56v''^2$$

zerlegt.

Auch bei Strontiumoxyd werden die blauen Metallbanden von Mahanti (136) in zwei Systeme aufgespalten mit den Kantenformeln:

$$\nu = 24635{,}75 + 515{,}59v' - 3{,}50v'^2 - 649{,}45v'' + 4{,}02v''^2,$$

$$\nu = 28532{,}46 + 491{,}84v' - 5{,}97v'^2 - 670{,}00v'' + 9{,}13v''^2.$$

Ein dem ultraroten System des *CaO* analoges System des Strontiumoxyds wird von Mahla (139) untersucht.

Da die Schwingungsstruktur der verschiedenen angegebenen Systeme keine rechte Gesetzmäßigkeit erkennen läßt, ist die bisherige Kenntnis über diese Moleküle noch unbefriedigend.

Die Banden des Skandiumoxyds, *ScO*, und des Yttriumoxyds, *YO*, sind von Meggers und Wheeler (140) und von W. L. Johnson und R. C. Johnson (141) untersucht worden. Bei beiden Molekülen treten fünf Bandensysteme auf. Diese Spektren zeigen nahe Verwandtschaft einerseits zu dem Spektrum des Lanthanoxyds (*LaO*), anderseits aber auch zu den Spektren der Erdalkalifluoride (s. Jenkins und Harvey 120). Die drei tiefsten Terme all dieser Spektren sind der Reihe nach: $^2\Sigma$, $^2\Pi$, $^2\Sigma$. Aus der Analogie zu *BaF* sollte man dann einen zweiten $^2\Pi$-Term erwarten.

Die Rotationsstruktur der Siliziumoxydbanden, *SiO*, ist von Saper (142) ausgeführt worden, und bestätigte die schon früher bestehende Meinung, daß es sich um ein der vierten positiven Kohlegruppe analoges System $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ handle. Die Formel für die Nullinien lautet:

$$\nu = 42639{,}0 + 845{,}40v' - 6{,}078v'^2 + 0{,}0437v'^3 - 1235{,}98v'' + 6{,}042v''^2 - 0{,}00329v''^3.$$

Bei Zirkonoxyd, *ZrO*, geben Lowater und Johnson (143), drei Bandensysteme im Rot, Gelb

und Blau an, die bezüglich $^3\Sigma \rightarrow {}^3\Pi$-; $^3\Sigma \rightarrow {}^3\Pi$- und $^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$-Übergänge sein sollen.

Das früher schon von Petrikaln (144) beschriebene Bandensystem des Phosphoroxyds, *PO*, wird nochmals von Ghosh und Ball (145) analysiert. Die Kantenformel lautet:

$$\nu = 40343{,}8 + 567{,}6 \quad 1383{,}35v' - 7{,}65v'^2 - 1224{,}12\,v'' - 6{,}52v''^2.$$

Bei Antimonoxyd, *SbO*, beschreibt Mukherjee (146) 4 Bandensysteme zwischen 3300 und 6600 ÅE. mit den Kantenformeln:

A: $\nu = 29630 + 579{,}5v' - 6{,}5v'^2 - 818v'' + 5{,}9v''^2$

B: $\nu = 29224{,}6 + 568{,}5v' - 4{,}5v'^2 - 809{,}7v'' + 3{,}3v''^2$

C: $\nu = 24203{,}1 + 579{,}5v' - 6{,}5v'^2 - 809{,}7v'' + 3{,}3v''^2$

D: $\nu = 20535{,}2 + 561{,}5v' - 3{,}5v'^2 - 804v'' + 3{,}8v''^2$

Die Systeme *A* und *C* haben gemeinsames oberes, B und C gemeinsames unteres Niveau.

Die Banden des Schwefeloxyds *SO* haben Martin und Jenkins genauer analysiert (147, 148). Ähnlich wie bei den O_2-Banden handelt es sich hier um ein $^3\Sigma \rightarrow {}^3\Sigma$-System. Die Nullinienformel lautet:

$$\nu = 39109{,}0 + 623{,}05v' - 5{,}65v'^2 - 1117{,}61v'' + 6{,}116v''^2.$$

Der obere Term prädissoziiert bei $v' = 4$, was wahrscheinlich durch einen $^3\Pi$-Term verursacht wird. Hieraus ergibt sich die Dissoziationswärme des unteren Terms zu 5,053 Volt, ein Wert, der aber vielleicht noch etwas zu hoch sein kann.

Ein Bandensystem des Chromoxyds, *CrO*, mit der Kantenformel

$$\nu = 16516{,}8 + 741{,}8v' - 8{,}9v'^2 - 892{,}3v'' - 6{,}5v''^2$$

wird von Ghosh angegeben (149). Da vier Köpfe beobachtet werden, werden Triplettbanden vermutet.

Schwefel, Selen, Tellur.

Das Schwefelspektrum wurde von Curtis und Tolansky (150) weiter nach langen Wellen hin ausgedehnt. Dabei zeigen die Hauptbandenköpfe schwache Begleiter, die auch schon von Naudé und Christy (151, 152) beobachtet wurden. Das Fluoreszenzspektrum von S_2 wird von Fridrichson (153) untersucht.

Im Spektrum des Tellur legt Hirschlaff die Prädissoziationsgrenze bei 3895 ÅE. und $v' = 25$ fest (154).

Verschiedene Moleküle.

Eine zu einem Molekül As_2 gehörige Bande vermuten Kimball und Bates bei 31802,6 cm^{-1} (155).

Das Spektrum des Phosphors, P_2, ist von Herzberg (156, 157), Jakowlewa (158) und Jenkins und Ashley (159) weiter untersucht worden. Die Kantenformel lautet (157):

$$\nu = 46790{,}1 + 472{,}62v' - 2{,}600v'^2 + 0{,}0217v'^3 - 777{,}62v'' + 2{,}8118v''^2 - 0{,}00533v''^3.$$

Die Banden sind ein $^1\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$-Übergang. Durch Beobachtung von Prädissoziation an Schwingungs- und Rotationsniveaus bestimmt sich die Dissoziationswärme zu $40593 \pm 20\,cm^{-1}$. Aus dem beobachteten Intensitätswechsel (Intensitätsverhältnis [3:1]) ergibt sich der Kernspin des Phosphoratoms P^{31} zu $\frac{1}{2}$. Schwächere langwellige Banden, die anscheinend zu einem anderen System gehören, sind ebenfalls beobachtet.

Das Spektrum von Germaniumsulfid, *GeS*, ist von Shapiro, Gibbs, und Laubengayer (160) bearbeitet worden. Die Germaniumisotopen Ge^{70}, Ge^{72}, Ge^{74} und Ge^{76} konnten beobachtet werden. Es findet sich ein Bandensystem von 3358 bis 2709 ÅE. mit der Kantenformel:

$$\nu = 32789{,}1 + 373{,}48v' - 1{,}514v'^2 - 574{,}00v'' + 1{,}80v''^2$$

und ein zweites System zwischen 2782 ÅE. und 2464 ÅE. mit der Kantenformel:

$$\nu = 38758{,}3 + 309{,}0v' - 1{,}35v'^2 - 574{,}00v'' + 1{,}70v''^2.$$

Für die Dissoziationswärme des Grundzustands kann man 5,65 Volt extrapolieren.

Bandenartige Fluktuationen in der Nähe der Metallinien in Metalledelgasgemischen in der positiven Säule einer Geißlerentladung werden von Krefft und Rompe (161) beobachtet. Näheres findet man in einem Bericht von Finkelnburg über Gaskontinua (21).

Ein Bandenspektrum von Stickstoffsulfid, *NS*, ist von Fowler und Bakker beschrieben worden (162). In einer Entladung in einem Gemisch von Stickstoff und Schwefeldampf haben zwei Bandensysteme auf, die den *NO* β-Banden

und den *NO* γ-Banden analog sind und als (γ) $^2\Sigma \to {}^2\Pi$-System, bzw. (β) $^2\Pi \to {}^2\Pi$-System zu deuten sind. Die Kantenformeln lauten:

$$\nu = \frac{43142}{43166} - 1212v'' + 8v''^2 \quad \text{für} \quad {}^2\Sigma \to {}^2\Pi_{\frac{3}{2}},$$

$$\nu = \frac{43367}{43389} - 1212v'' + 8v'' \quad \text{für} \quad {}^2\Sigma \to {}^2\Pi_{\frac{1}{2}},$$

$$\nu = 39694 + 938{,}5v' - 5{,}5v'^2 - 1212{,}25v'' + 7{,}75v''^2 \quad \text{für} \quad {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}^* \to {}^2\Pi_{\frac{3}{2}} \quad \text{und}$$

$$\nu = 39880 + 956{,}5v' - 10{,}5v'^2 - 1212{,}25v'' - 7{,}75v''^2 \quad \text{für} \quad {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}^* \to {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}.$$

In Entladungen in Helium-Neongemischen gibt Druyvesteyn (163) bei 4080 ÅE. und 4250 ÅE. unaufgelöste Banden an, die vielleicht einem *He-Ne*-Molekül angehören (163).

Literaturverzeichnis.

1) W. Weizel, Handb. d. Exp. Phys., Erg.-Werk. Bd. 1. 1931.
2) R. S. Mulliken, Rev. Mod. Phys. **4**, 1, 1932.
3) —, Rev. Mod. Phys. **3**, 89, 1931.
4) J. Sandemann, Proc. Roy. Soc. **138**, 395, 1932.
5) C. R. Jeppesen, Phys. Rev. **43**, 214, 1933. K. B.
6) P. M. Davidson, Proc. Roy. Soc. **138**, 580, 1932.
7) W. C. Price, Proc. Roy. Soc. **136**, 264, 1932.
8) E. A. Hylleraas, Zeitschr. f. Phys. **71**, 739, 1931.
9) Nickerson, Phys. Rev. **38**, 1907, 1931. K. B.
10) C. W. W. Read, Proc. Roy. Soc. **134**, 643, 1932.
11) G. H. Dieke, Phys. Rev. **38**, 646, 1931.
12) F. W. Loomis und R. E. Nusbaum, Phys. Rev. **38**, 1447, 1931.
13) R. v. Wijk und A. J. v. Knoeveninge, Proc. Roy. Soc. **132**, 98, 1931.
14) A. Mc. Kellar, Phys. Rev. **43**, 215, 1932. K. B.
15) F. W. Loomis und R. E. Nusbaum, Phys. Rev. **40**, 380, 1932.
16) M. Kimura und Y. Uchida, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **18**, 109, 119, 1932.
17) H. C. Urey, Phys. Rev. **38**, 1074, 1931.
18) H. Kuhn, Zeitschr. f. Phys. **76**, 782, 1932.
19) K. Wurm, Zeitschr. f. Phys. **79**, 736, 1932.
20) H. Hamada, Nature **130**, 810, 1932.
21) W. Finkelnburg, Physik. Zeitschr. im Erscheinen 1933.
22) A. Jabłonski, P. Pringsheim und R. Rompe, Zeitschr. f. Phys. **77**, 26, 1932.
23) F. W. Loomis und R. E. Nusbaum, Phys. Rev. **39**, 89, 1932.
24) F. W. Loomis, Phys. Rev. **38**, 2153, 1931.
25) R. Rompe, Zeitschr. f. Phys. **74**, 175, 1932.
26) J. Parys, Zeitschr. f. Phys. **71**, 807, 1931.
27) G. Nakamura, Nature **128**, 759, 1931.
28) T. Hori, Zeitschr. f. Phys. **71**, 478, 1931.
29) G. M. Almy und C. D. Hause, Phys. Rev. **42**, 242, 1932.
30) E. Bengtsson und E. Olsson, Zeitschr. f. Phys. **72**, 163, 1931.
31) E. Olsson, Zeitschr. f. Phys. **73**, 732, 1931.
32) W. W. Watson, Phys. Rev. **36**, 1019, 1930.
33) W. W. Watson und A. E. Parker, Phys. Rev. **37**, 107, 1931.
34) B. Grundström, Zeitschr. f. Phys. **69**, 235, 1931.
35) —, Zeitschr. f. Phys. **75**, 302, 1932.
36) W. W. Watson und W. R. Fredrickson, Phys. Rev. **39**, 765, 1932.
37) W. R. Fredrickson und W. W. Watson, Phys. Rev. **39**, 753, 1932.
38) A. Schaafsma, Zeitschr. f. Phys. **74**, 254, 1932.
39) W. W. Watson, Phys. Rev. **43**, 9, 1933.
40) M. Fukuda, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **15**, 277, 1931.
41) S. Mrozowski, Zeitschr. f. Phys. **72**, 776 1931.
42) R. Rydberg, Zeitschr. f. Phys. **73**, 74, 1931.
43) —, Zeitschr. f. Phys. **78**, 514, 1932.
44) W. Lochte-Holtgreven und E. S. v. d. Vleugel, Zeitschr. f. Phys. **70**, 180, 1931.
45) L. Farkas, Zeitschr. f. Phys. **70**, 733, 1931.
46) H. Granath, C. R. **192**, 1553, 1931.
47) T. Heimer, Zeitschr. f. Phys. **78**, 771, 1932.
48) G. E. Kimball und J. R. Bates, Nature **128**, 969, 1931.
49) R. Rydberg, Nature **129**, 167, 1932.
50) E. Hulthen und A. Heimer, Nature **129**, 399, 1932.
51) G. M. Almy und G. D. Rahrer, Phys. Rev. **38**, 1816, 1931.
52) J. R. Bates, Zeitschr. f. phys. Chem. Bodenstein-Festschrift, Phys. 329, 1931; Ber. **12**, 2465, 1931.
53) G. Hettner und J. Böhme, Zeitschr. f. Phys. **72**, 95, 1931.
54) H. Becker, Zeitschr. f. Phys. **59**, 601, 1930.
55) J. D. Hardy und G. B. B. Sutherland, Phys. Rev. **41**, 471, 1932.
56) M. F. Ashley und F. A. Jenkins, Phys. Rev. **37**, 1712, 1931. K. B.
57) — —, Phys. Rev. **42**, 438, 1932.
58) J. D. Hardy, E. F. Barker und D. M. Dennison, Phys. Rev. **42**, 279, 1932.
59) H. Kallmann und W. Lasareff, Zeitschr. f. Phys. **80**, 237, 1933.
60) F. A. Jenkins und A. Mc. Kellar, Phys. Rev. **39**, 549, 1932. K. B.
61) R. C. Johnson und N. R. Tawde, Proc. Roy. Soc. **137**, 575, 1932.
62) F. A. Jenkins, Y. K. Roots und R. S. Mulliken, Phys. Rev. **39**, 16, 1932.
63) K. Wurm, Zeitschr. f. Astrophys. **5**, 10, 1932.
64) R. F. Schmid, Phys. Rev. **42**, 182, 1932.
65) D. Coster, H. H. Brons und H. Bulthuis, Zeitschr. f. Phys. **79**, 787, 1932.
66) D. Coster und H. H. Brons, Zeitschr. f. Phys. **70**, 492, 1931.
67) — —, Zeitschr. f. Phys. **73**, 747, 1931.
68) W. H. J. Childs, Proc. Roy. Soc. **137**, 641, 1932.
69) A. E. Lindt, Zeitschr. f. Phys. **67**, 67, 1931.
70) H. P. Knauss und J. C. Cotton, Phys. Rev. **38**, 1190, 1931.
71) H. J. Henning, Ann. d. Phys. **13**, 599, 1932.
72) G. H. Dieke und J. W. Mauchly, Nature **129**, 546, 1932.
73) — —, Phys. Rev. **43**, 12, 1933.
74) E. T. S. Appleyard, Phys. Rev. **41**, 254, 1932. K. B.
75) G. M. Naudé, Proc. Roy. Soc. **136**, 114, 1932.
76) F. Cavalloni, Zeitschr. f. Phys. **76**, 527, 1932.

77) G. H. Murphy und H. C. Urey, Phys. Rev. **41**, 141, 1932.
78) A. K. Datta, Nature **129**, 870, 1932.
79) T. C. Sutton, Nature **130**, 132, 1932.
80) E. Brody, T. Millner und R. Schmid, Zeitschr. f. Phys. **68**, 395, 1931.
81) D. S. Stevens, Phys. Rev. **38**, 1292, 1931.
82) D. Malan, C. R. **192**, 1720, 1931.
83) H. D. Babcock und W. P. Hoge, Phys. Rev. **39**, 550, 1932. K. B.
84) R. Mecke und W. Baumann, Zeitschr f. Phys. **73**, 139, 1931.
85) W. Finkelnburg und W. Steiner, Zeitschr. f. Phys. **79**, 69, 1932.
86) G. Herzberg, Naturw. **20**, 577, 1932.
87) B. Lewis und G. v. Elbe, Phys. Rev. **41**, 678, 1932. K. B.
88) S. Bressler und V. Kondratjew, Nature **125**, 164, 1930.
89) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **36**, 699, 1930.
90) —, Phys. Rev. **36**, 1440, 1930.
91) —, Phys. Rev. **37**, 1412, 1931.
92) A. Elliott, Proc. Roy. Soc. **123**, 629, 1929.
93) — Proc. Roy. Soc. **127**, 638, 1930.
94) J. Aars, Zeitschr. f. Phys. **79**, 122, 1932.
95) H. G. Gale und G. S. Monk, Astrophys. Journ. **69**, 77, 1929.
96) M. S. Desai, Proc. Roy. Soc. **136**, 76, 1932.
97) G. E. Gibson und N. S. Bayliss, Phys. Rev. **41**, 388, 1932. K. B.
98) W. G. Brown, Phys. Rev. **38**, 1179, 1931.
99) —, Phys. Rev. **39**, 777, 1932.
100) V. Kondratjew und L. Polak, Zeitschr. f. Phys. **76**, 386, 1932.
101) E. Hirschlaff, Zeitschr. f. Phys. **75**, 315, 1932.
102) —, Zeitschr. f. Phys. **75**, 325, 1932.
103) J. J. Agarbiceanu, C. R. **195**, 123, 1932.
104) —, C. R. **194**, 1338, 1931.
105) W. G. Brown, Phys. Rev. **38**, 1187, 1931.
106) L. A. Turner und E. W. Samson, Phys. Rev. **37**, 1684, 1931.
107) —, Phys. Rev. **41**, 627, 1932.
108) H. Cordes und H. Sponer, Zeitschr. f. Phys. **79**, 170, 1932.
109) O. Darbyshire, Phys. Rev. **40**, 866, 1932.
110) W. G. Brown und G. E. Gibson, Phys. Rev. **40**, 530, 1932.
111) H. Cordes und H. Sponer, Zeitschr. f. Phys. **63**, 334, 1930.
112) A. E. Gillam und R. A. Morton, Proc. Roy. Soc. **132**, 152, 1931.
113) H. Cordes, Zeitschr. f. Phys. **74**, 34, 1932.
114) R. M. Badger und D. M. Yost, Phys. Rev. **37**, 1548, 1931. K. B.
115) B. A. Brice, Phys. Rev. **38**, 658, 1931.
116) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **38**, 836, 1931.
117) P. H. Brodersen, Private Mitteilung.
118) J. Querbach, Zeitschr. f. Phys. **60**, 109, 1930.
119) A. Harvey, Proc. Roy. Soc. **133**, 336, 1931.
120) F. A. Jenkins und A. Harvey, Phys. Rev. **39**, 922, 1932.
121) T. E. Nevin, Proc. Phys. Soc. **43**, 554, 1931.
122) R. C. Johnson, Proc. Roy. Soc. **122**, 189, 1929.
123) —, Proc. Roy. Soc. **122**, 161, 1929.
124) K. Wieland, Helv. Phys. Acta. **2**, 46, 77, 1929.
125) —, Zeitschr. f. Phys. **76**, 801, 1932.
126) —, Zeitschr. f. Phys. **77**, 157, 1932.
127) K. Butkow, Zeitschr. f. Phys. **71**, 678, 1931.
128) H. Sponer, Zeitschr. f. phys. Chem. B **11**, 470, 1931.
129) V. Kondratjew, Zeitschr. f. phys. Chem. B **11**, 470, 1931.
130) N. Prileshajewa, Phys. Zeitschr. d. Sowjet-Union **1**, 189, 1932.
131) H. Lochte-Holtgreven und E. S. v. d. Vleugel, Zeitschr. f. Phys. **70**, 180, 1931.
132) N. R. Tawde und R. C. Johnson, Phil. Mag. **13**, 501, 1932.
133) A. C. Datta, Zeitschr. f. Phys. **78**, 521, 1932.
134) P. G. Saper, Phys. Rev. **37**, 1710, 1931.
135) L. Herzberg, Nature **129**, 653, 1932.
136) P. C. Mahanti, Phys. Rev. **42**, 609, 1932.
137) P. N. Ghosh, P. C. Mahantiu. B. C. Mukherjee, Phys. Rev. **35**, 1491, 1930.
138) P. H. Brodersen, Zeitschr. f. Phys. **79**, 613, 1932.
139) K. Mahla, Zeitschr. f. Phys. im Erscheinen.
140) W. F. Meggers und T. A. Wheeler, Phys. Rev. **37**, 106, 1931.
141) W. L. Johnson und R. C. Johnson, Proc. Roy. Soc. **133**, 207, 1931.
142) P. G. Saper, Phys. Rev. **42**, 498, 1932.
143) F. Lowater und L. W. Johnson, Proc. Phys. Soc. **94**, 51, 1932.
144) A. Petrikaln, Zeitschr. f. Phys. **51**, 305, 1928.
145) P. N. Ghosh und G. N. Ball, Zeitschr. f. Phys. **71**, 362, 1931.
146) B. C. Mukherjee, Nature **126**, 725, 1930.
147) E. V. Martin und F. A. Jenkins, Phys. Rev. **39**, 549, 1932. K. B.
148) E. V. Martin, Phys. Rev. **41**, 167, 1932.
149) C. Ghosh, Zeitschr. f. Phys. **78**, 521, 1932.
150) W. E. Curtis und S. Tolansky, Univ. of Durham Phil. Mag. **8**, 323, 1931; Phys. Ber. **13**, 329, 1932.
151) S. M. Naudé und A. Christy, Phys. Rev. **36**, 1800, 1930.
152) — —, Phys. Rev. **37**, 490, 1931.
153) J. Fridrichson, C. R. **192**, 737, 1931.
154) E. Hirschlaff, Zeitschr. f. Phys. **75**, 315, 1932.
155) G. E. Kimball und J. R. Bates, Nature **128**, 969, 1932.
156) G. Herzberg, Phys. Rev. **40**, 313, 1932.
157) —, Ann. d. Phys. **15**, 677, 1932.
158) A. Jakowlewa, Zeitschr. f. Phys. **69**, 548, 1931.
159) F. A. Jenkins und M. Ashley, Phys. Rev. **39**, 552, 1932. K. B.
160) C. V. Shapiro, R. C. Gibbs und A. W. Laubengayer, Phys. Rev. **40**, 354, 1932.
161) H. Krefft und R. Rompe, Zeitschr. f. Phys. **73**, 681, 1931.
162) A. Fowler und C. J. Bakker, Proc. Roy. Soc. **136**, 28, 1932.
163) J. M. Druyvesteyn, Nature **128**, 1076, 1932.
164) E. A. Parker, Phys. Rev. **41**, 274, 1932.

(Eingegangen 20. März 1933.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über die Zündbedingung von Niedervoltbogen und gittergesteuerten Niedervoltbogen.

Von Friedrich Klaiber.

(Mitteilung aus dem Chem.-Physik. Laboratorium Dr. W. Falkenberg und Dr. F. Klaiber, Berlin.)

1. Mitteilung.

Die Grundlage der Theorie der Zündung gittergesteuerter Niedervoltbogen[1]) und Niedervoltbogen wird gegeben: die Zündbedingung wird aufgestellt. Eine Reihe leicht zugänglicher Folgerungen für gittergesteuerter Niedervoltbogen werden gezogen. Der Zusammenhang zwischen der Neigung der Zündcharakteristik und dem Hochvakuumdurchgriff wird aufgezeigt. Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Zündcharakteristik gelangt zur Diskussion. Die „Zündgüte" eines Gases wird definiert. „Vollständige" und „unvollständige" Zündungen werden einander gegenübergestellt, und schließlich wird auf einige aus der Herleitung der Zündbedingung ohne weiteres hervorgehende Zündeigenschaften der Röhren hingewiesen.

§ 1. Einleitung.

Füllt man in ein hochevakuiertes Glasgefäß, das mit einer Glühkathode (beliebiger Bauart) und einer Anode versehen ist, Gas von einem Druck von 10^{-2} bis zu einigen Millimetern (je nach Verwendung und Gasart), so erhält man bei Anlegung einer Spannung zwischen Anode und Kathode bereits bei geringen Werten der Spannung den der Emissionsfähigkeit der Kathode entsprechenden Sättigungsstrom. Der Grund für dieses Verhalten liegt darin, daß oberhalb der Ionisierungsspannung des Gases Ionen gebildet werden, die zur Kathode wandern und durch ihre positive Ladung das in der Nähe der Kathode herrschende negative Raumladefeld ganz oder teilweise aufheben. Betrachtet man den Strom zur Anode in Abhängigkeit von der Anodenspannung, so hat man zunächst bei kleinen Spannungen (Null bis zu einigen Volt) einen Verlauf der Stromspannungscharakteristik, die entsprechend dem $E^{3/2}$-Gesetz verläuft; sobald die Ionisierungsspannung erreicht ist, tritt ein steilerer Anstieg des Stromes mit der Spannung ein, der schließlich bei weiterer Vergrößerung der Anodenspannung einer sprunghaften Änderung des Anodenstromes Platz macht. Die Größe des Anodenstromes wird dann im wesentlichen durch einen äußeren Widerstand und durch die Spannung im Stromkreis begrenzt. Gleichzeitig mit der sprunghaften Änderung des Anodenstromes hat eine Verminderung des Spannungsabfalles am Rohre statt. Die sprunghafte Änderung des Anodenstromes bei einer gewissen Anodenspannung nennen wir „Zündung" dieser Entladung. Es sei daran erinnert, daß in vielen Entladungsgefäßen Ionen bereits bei einer Anodenspannung weit unterhalb der Ionisierungsspannung erzeugt werden (stufenweise Ionisation durch Stöße von Elektronen und metastabilen Atomen)[1]). In solchen Fällen

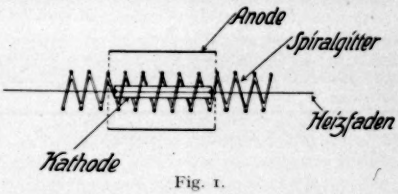

Fig. 1.

kann die Brennspannung unterhalb der Ionisierungsspannung liegen (normaler Niedervoltbogen), in manchen Fällen kann sie sogar unterhalb der ersten Anregungsspannung liegen (anormaler Niedervoltbogen).

Versieht man ein derartiges Entladungsgefäß mit einem metallischen Gitter (etwa wie in Fig. 1 gezeichnet), das die von der Anode zur Kathode laufenden Kraftlinien teilweise abfängt, dann

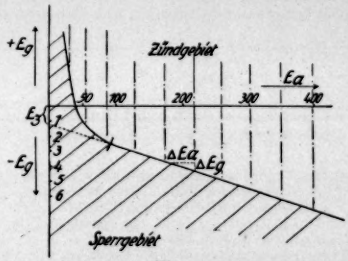

Fig. 2.

kann durch geeignete Vorspannung des Gitters die Anodenspannung, bei der die Röhre zünden soll, in weiten Grenzen beliebig gewählt werden.

1) Über technische Einzelheiten, Bauart, Anwendungen usw. siehe Hull, General Electric Review **32**, 213 ff., 390 ff., 1929; dort auch geschichtliche Daten; ferner A. H. Hull u. I. Langmuir, Proc. Nat. Acad. Sci., März 1929.

1) Über diese Erscheinungen vgl. etwa G. Mierdel, Physik. Zeitschr. **28**, 344, 1927.

Zu jeder Anodenspannung gehört eine bestimmte Gitterspannung, bei der die Röhre zündet. Trägt man Anodenspannung E_a und zugehörige Gitterspannung E_g in einem Koordinatensystem auf, so erhält man eine Zündcharakteristik, wie etwa die in Fig. 2 dargestellte. In dem Bereich von etwa 70 Volt bis zu sehr hohen Spannungen verläuft die Zündlinie praktisch geradlinig. Unterhalb etwa 70 Volt erhält sie eine Krümmung und setzt sich im positiven Gitterspannungsgebiet mit stärkerer Neigung fort. Diese Charakteristiken sind unter konstanten Bedingungen (Gasdruck und Emission der Kathode) äußerst genau reproduzierbar, oder mit anderen Worten: sie sind neben der geometrischen Anordnung allein durch Gasdruck und Emissionsfähigkeit der Kathode bestimmt.

Genau wie bei zweielektrodigen Entladungsgefäßen hat man natürlich auch bei Entladungsgefäßen mit Gittern vor der Zündung ein zunächst kontinuierliches Anwachsen des Stroms[1]) mit der Steuerspannung $(E_g + D_{vak} E_a)$ (wobei D_{vak} = Vakuumdurchgriff, E_g = Gitterspannung und E_a = Anodenspannung bedeuten).

§ 2. Die Zündbedingung.

Je nach Gasdruck und Emissionsfähigkeit der Kathode kann die Verminderung der (negativen) Raumladung durch die positiven Ionen kontinuierlich mit wachsender Spannung und Anodenstrom erfolgen oder diskontinuierlich. Im Falle einer diskontinuierlichen Änderung sprechen wir von Zündung. Voraussetzung für eine Zündung in den oben kurz skizzierten Anordnungen ist also ein negatives Raumladefeld um die Kathode und die Anwesenheit von Gas (Metalldampf) zur Schaffung von Ionen, dessen Druck jedoch einen gewissen Betrag nicht unterschreiten darf. In der Fig. 3 ist der Potentialverlauf für eine zweielektrodige Röhre mit stark emittierender Kathode gezeichnet.

Welches ist die Bedingung für die Stabilität der Entladungsform vor der Zündung?

1) Die Vorentladungsströme kurz vor der Zündung in Entladungsgefäßen mit Gittern sind je nach Art, Gasdruck und Gasart der Röhren verschieden und bewegen sich (für mittlere Anodenspannungen) in der Größenordnung von 10^{-5} bis 10^{-7} Amp. In zweielektrodigen Gefäßen sind sie im allgemeinen um mehrere Zehnerpotenzen größer, weil bereits unterhalb der Ionisierungsspannung (5—30 Volt) verhältnismäßig große Ströme fließen können und die Ionisierungsstärke der Gase durch Elektronenstoß bei Elektronengeschwindigkeit etwa unterhalb 80 Volt stark abfällt. Vorentladungsströme in Röhren der G.E.C. wurden von Nottingham gemessen: Journal of Franklin Institute **211**, 751, 1931.

Der Strom I_a, der unter dem Einfluß der Spannung E (E = Anodenspannung E_a bei zweielektrodigen Röhren, E = Steuerspannung $E_{st} = E_g + D_{vak} E_a$ bei Röhren mit Gittern) zur Anode getrieben wird, kann als Funktion dieser Spannung und der Konzentration R positiver Ionen in einem bestimmten willkürlich gelegenen Bereich U in der Nähe der Kathode aufgefaßt werden. U soll so klein sein, daß die Konzentration R über seinem Gesamtbereich konstant ist. Durch die Konzentration R der Ionen in U sollen die Konzentrationen $R_1, R_2, R_3 \ldots R_n$

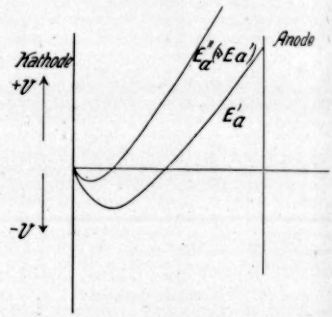

Fig. 3.

in allen übrigen ebenfalls beliebig festlegbaren Bereichen $U_1, U_2, U_3 \ldots U_n$ der Röhre eindeutig festgelegt sein durch Funktionen $R_1 = f_1(R)$, $R_2 = f_2(R) \ldots R_n = f_n(R)$. Änderungen von R sind also begleitet von Änderungen der R_1, $R_2 \ldots R_n$ gemäß den Funktionen $R_1 = f_1(R)$, $R_2 = f_2(R) \ldots R_n = f_n(R)$. Zu jedem Stromwert i_a gehört bei konstantem Gasdruck und konstanter Temperatur der Kathode ein Wert von R und ein Wert von E. Jeweils drei zusammengehörige Werte lassen sich zu Punkten einer Raumkurve vereinigen. Diese Raumkurve kann durch zwei Gleichungen dargestellt werden:

$$i = F(E, R) \qquad (1)$$

und

$$R = H(i). \qquad (2)$$

Durch Gleichung (1) ist i dargestellt durch eine Funktion zweier unabhängiger veränderlicher E und R (R kann etwa durch den Gasdruck variiert werden); dabei muß, wenn

$$E = E_{st} = E_g + D_{vak} E_a$$

ist, entweder E_g oder E_a konstant gehalten werden. Die Gleichung (2) stellt R in Abhängigkeit von i dar, also bei konstanter Temperatur der

Kathode und bei dem bestimmten in der Röhre herrschenden Gasdruck. Für $E = E_g + D_{vak} E_a$ ist dabei auch entweder E_g oder E_a konstant zu halten, entsprechend wie bei Gleichung (1).

Wir nehmen eine Erhöhung ∂E der Spannung E innerhalb einer sehr kurzen Zeit vor. Während eines kurzen, der Spannungserhöhung folgenden Zeitraumes ist R konstant, da ja die Ionen eine bestimmte Zeit brauchen, um von ihrem Entstehungsort nach der Kathode zu gelangen. Die Stromerhöhung für diesen kurzen Zeitraum ist gegeben durch

$$(\partial i)_1 = F_1 \partial E\,, \tag{3}$$

wobei

$$F_1 = \left(\frac{\partial F(E,R)}{\partial E}\right) R = \text{const.} \tag{4}$$

Wir berechnen nunmehr die Stromerhöhung $(\partial i)_2$, die eintritt, wenn die durch das $(\partial i)_1$ der Gleichung (3) erzeugten Ionen zur Kathode gelangt sind. Es ist

$$(\partial i)_2 = F_2 \partial R, \tag{5}$$

wobei

$$F_2 = \left(\frac{\partial F(E,R)}{\partial R}\right) E = \text{const}\,. \tag{6}$$

Ist das aus Gleichung (5) sich ergebende $(\partial i)_1$ größer als das $(\partial i)_1$ aus Gleichung (3), so ist die Entladung instabil, denn $(\partial i)_2$ erzeugt dann wiederum ein dR, das ein $(\partial i)_3$ erzeugt, das wiederum größer ist als $(\partial i)_2$ usf.

Die Änderungen $(\partial i)_1$ und ∂R sind nicht voneinander unabhängig. Nach Gleichung (2) ist

$$dR = H'(i)\,di\,,$$

also nach Substitution in Gleichung (5)

$$(\partial i)_2 = F_2 H'(i)\,(\partial i)_1\,. \tag{7}$$

Für die Stabilität haben wir die Bedingung

$$(\partial i)_1 > (\partial i)_2\,, \tag{8}$$

also mit Hilfe von Gleichung (7)

$$F_1 \partial E > F_2 H'(i)\,(\partial i)_1$$

oder

$$F_1 > F_2 F_1 H'(i)$$

oder

$$F_2 H'(i) < 1\,. \tag{9}$$

Die Bedingungen für die Stabilität und Instabilität können natürlich auch anders gefaßt werden, jedoch ist immer die Raumladungsverminderung vor der Kathode durch die positiven Ionen für die Instabilität maßgeblich[1]).

1) Aus der Ableitung der Stabilitätsbedingung folgt als selbstverständlich, daß nach Anlegen der Anodenspannung oder Gitterspannung an ein Rohr eine zwar kleine, jedoch meßbare Zeit bis zum Zündbeginn verstreicht, die im wesentlichen eben durch die Laufzeit der Ionen bedingt ist.

Eine andere Fassung lautet folgendermaßen: Durch irgendeinen äußeren Einfluß, etwa einen Röntgenstrahl, werden einige Elektronen dicht am Gitter oder im Gitter ausgelöst während einer Zeit, die an sich zur Zündung ausreichen würde, und in einer Verteilung, die der des Anodenstromes entspricht. Diese Elektronen wandern unter dem Einfluß der Anodenspannung zur Anode und erzeugen auf ihrem Weg Ionen, die zum Gitter und teilweise durch das Gitter hindurch zur Kathode fliegen. Die Entladung ist dann stabil, wenn die Raumladungsverminderung vor der Kathode durch die zusätzlich erzeugten positiven Ionen nur einen solchen Betrag erreicht, daß die Zahl der nun zusätzlich infolge des kleineren Potentialbuckels aus dem Gebiete der Kathode fliegenden Elektronen die Zahl der primär durch den Röntgenstrahl erzeugten nicht übersteigt.

Bei der Herleitung der Zündbedingung sind wir von der Voraussetzung ausgegangen, daß die Vermehrung des Elektronenstromes durch die positiven Ionen lediglich durch ihre Fähigkeit, die negative Raumladung vor der Kathode zu vermindern, hervorgerufen wird; wir vernachlässigen also die Emission von Elektronen durch den Aufprall von Ionen auf die Kathode. Messungen scheinen über diesen letzteren Effekt bei Glühkathodenmaterialien nicht vorzuliegen. Bei anderen Stoffen wie Nickel sind Messungen ausgeführt, sie ergaben beispielsweise für Quecksilberionen unter einer gewissen Geschwindigkeit (einige hundert Volt) keinen Effekt, oberhalb dieser einen nur geringen.

§ 3. Die Folgerungen.

In diesem Abschnitt werden einige wichtige Folgerungen aus der Zündbedingung gezogen. Dabei werden die Bogen mit Gittern (als allgemeiner Fall) mit Vorzug behandelt. Die Ergebnisse lassen sich sinngemäß auf zwei elektrodige Gefäße ausdehnen.

1. Der Zusammenhang zwischen der Neigung der Zündcharakteristik und dem Hochvakuumdurchgriff.

Wir betrachten hier nur den negativen Ast der Zündcharakteristik (negative Gitterspannung). Der positive Ast erfordert eingehendere Betrachtung der Verteilung des Elektronenstromes zu Gitter und Anode. Der Einfachheit halber schließen wir ihn in dieser Mitteilung von der Betrachtung aus. Es sei nur darauf hingewiesen, daß das kleinste D_z (siehe weiter

unten) im positiven Gitterspannungsgebiet immer größer ist als das größte D_z im negativen Teil.

Bekanntlich kann bei Vakuumröhren mit kleinem D_{vak} $\left(\frac{1}{1+D_{vak}} \sim 1\right)$ die für die Bewegung der Elektronen maßgebliche „Steuerspannung" E_{st} gleichgesetzt werden $E_g + D_{vak} E_a$. Mißt man für bestimmte Werte von i_a die zugehörigen E_g- und E_a-Werte, so erhält man gerade Linien, die von der E_g-Achse den für den betreffenden Strom i_a gültigen Steuerspannungswert $(E_g + DE_a)$ abschneiden. Die Neigung der geraden Linien entspricht dem Durchgriff der Röhre bei der betreffenden Anodenstromstärke.

Entsprechend wie wir bei Hochvakuumröhren die zu einem bestimmten i_a-Wert gehörenden E_g- und E_a-Werte durch eine Gleichung $E_{st} = E_g + DE_a$ (Gleichung einer Geraden mit dem Achsenabschnitt E_{st} auf der E_g-Achse und der Neigung D gegen die E_a-Achse) darstellen können, können wir für den geradlinigen Teil der Zündcharakteristik eine Gleichung von der Form $E_z = E_g + D_z E_a$ annehmen. Wir fragen, wie dieses so definierte D_z mit D_{vak} zusammenhängt. Die allgemeinen Vorgänge kurz vor der Zündung sind dabei folgende: Die von der Kathode emittierten Elektronen fliegen durch das Gitter hindurch zur Anode und erzeugen auf ihrem Weg zwischen Gitter und Anode Ionen gemäß der Ionisierungsfunktion der Gase bei Elektronenstoß. Die in dem Gebiet zwischen Gitter und Anode erzeugten Ionen wandern unter dem Einfluß des Anodenfeldes zum Teil zum Gitter, zum Teil durch das Gitter hindurch zur Kathode, wo sie die Verminderung der negativen Raumladung bewirken. Würde bei gleichem E_{st}-Wert auch immer dieselbe positive Ladungskonzentration R in U vor der Kathode gleichgültig bei welchem (E_g, E_a)-Wert entstehen, so wäre $D_z = D_{vak}$. Das ist jedoch aus dreierlei Gründen nicht der Fall: 1. ist die Ionisierungsstärke (etwa definiert durch die Anzahl der Ionen, die bei einem Gasdruck von 10^{-2} mm Hg und 18° C durch ein Elektron auf 1 cm Weglänge erzeugt werden) nicht unabhängig von der Geschwindigkeit V der Elektronen, 2. ist die Ionenzahl in einem Raum bei gleichem Ionenstrom durch die Grenzflächen des Raumes abhängig von der Geschwindigkeit der Ionen, und schließlich ist 3. die Verteilung des Ionenstromes auf Gitter und Kathode abhängig von dem Verhältnis Gitterspannung V_g zur Kathodenspannung V_k (nunmehr Anodenpotential gleich Null gesetzt).

Wir wollen diese drei Einflüsse auf den Wert von D_z abschätzen.

Zu 1. Die Ionisierungsstärke für alle praktisch in Frage kommenden Gase ändert sich in einem Bereich zwischen etwa 80 und 1000 Volt nur in einem Verhältnis von etwa 1 : 2, und zwar wird sie mit steigender Spannung kleiner. Bedenkt man, daß eine Vergrößerung der Steuerspannung im Anlaufstromgebiet bei den üblichen Oxydkathoden um rund 0,1 Volt den Anodenstrom bereits auf das Doppelte bringt, so erkennt man, daß hier bei Röhren, bei denen die Zündung bei negativen Steuerspannungen erfolgt[1]), bei größeren Durchgriffen (D_{vak} über 0,5 Proz.) diese Änderung der Ionisierungsstärke mit der Geschwindigkeit keinen merklichen Einfluß hat. Bei $D_{vak} = 1$ Proz. würde die Änderung etwa 0,02 Proz. betragen im Sinne einer Verkleinerung; er wirkt sich also in dem Sinne aus, daß eine Erhöhung der Steuerspannung erforderlich ist, um dieselbe Ionenzahl zu erhalten. Bei E_z-Werten, die positiv sind, können die Änderungen entsprechend dem langsameren Anstieg des Stromes mit der Gitterspannung größer sein. Ganz anders liegen die Verhältnisse jedoch unterhalb etwa 80 Volt Anodenspannung. Hier beginnt (ebenfalls für alle Gase) ein steiler Abfall der Ionisierungsstärke mit abnehmender Spannung bis herab zu Null bei der Ionisierungsspannung des betreffenden Gases. Hier sind also wesentliche Änderungen der Steuerspannung $E_g + D_{vak} E_a$ mit abnehmender Anodenspannung erforderlich, damit wenigstens dieselbe Ionenzahl zu der Kathode gelangt. Der Abfall der Ionisierungsstärke mit abnehmender Spannung ist zum größten Teil für den gekrümmten Teil der Charakteristik unterhalb etwa 80 Volt verantwortlich zu machen. Bei Gitterspannungen, die in der Nähe von Null liegen, kann eine weitere Erhöhung der Steuerspannung erforderlich sein, weil nunmehr ein Prozentsatz der von der Kathode wegfliegenden Elektronen auch zum Gitter gelangt und damit für die Ionisation nicht mehr in Frage kommt.

Zu 2. Die Konzentration R der Ionen in einem Bereich U vor der Kathode ist für dasselbe j_k (Ionenstrom zur Kathode) von der Geschwindigkeit abhängig. Eine Vergrößerung der Anodenspannung um etwa 1 : 4 bringt bereits eine Verringerung von R im Verhältnis 1 : 2 hervor. Diese Änderungen wirken sich also im Sinne einer Vergrößerung der Steuerspannung mit wachsender Anodenspannung aus. Sie wirken in demselben Sinne wie der vorhergehend beschriebene Einfluß der Ionisierungsstärke oberhalb etwa 80 Volt. Sowohl zu 1. und 2. ist zu beachten, daß die Ionen bei allen möglichen

1) Weitaus die meisten technischen Röhren haben diese Eigenschaft, wenigstens in Gebieten bis herab zu 80 Volt Anodenspannung.

Geschwindigkeiten der Elektronen erzeugt werden, die Änderungen daher in allen praktischen Fällen geringer sind, als der Vergleich zwischen zwei Extremwerten erbringt.

Zu 3. Am schwersten ist der dritte Einfluß zu fassen: die Verteilung des Ionenstromes auf Gitter (j_g) und Kathode (j_k). Wir können hier von der aus der Elektronenröhrentheorie bekannten Tatsache ausgehen, daß das Verhältnis von j_g zu j_k nur von dem Verhältnis von Gitterspannung und Kathodenspannung V_g zu V_k abhängig ist (V_g und V_k sind auf das Anodenpotential gleich Null bezogen), unabhängig also vom Absolutwert der Spannung ist. Sehen wir also zunächst einmal von den beiden ersten Einflüssen ganz ab und nehmen für einen Fall an, daß die Zündcharakteristik (ihr geradliniger Teil verlängert) durch Null geht, dann ist $\frac{j_g}{j_k} = \text{const.}$, also beim selben Anodenstrom hat man immer denselben Ionenstrom zur Kathode unabhängig von der Größe der Anodenspannung. Eine derartige Annahme bildet natürlich einen Ausnahmefall. Die (verlängerte) Zündcharakteristik schneidet allgemein entweder ein positives oder negatives Stück auf der E_g-Achse ab. Für den letzteren Fall müssen wir für höhere Anodenspannungen niedrigere Gitterspannungen aufwenden, als aus der Vakuumdurchgriffbeziehung ($E_{st} = E_g + D_{vak} E_a$) folgen würden, um dasselbe Ionenstromverhältnis j_g zu j_k zu erhalten. Es ist klar, daß dadurch der Anodenstrom herabgeht, also auch die Anzahl der erzeugten Ionen herabgesetzt wird; man muß also doch wieder eine Erhöhung der Gitterspannung vornehmen, um wenigstens wieder dieselbe Ionenzahl an die Kathode zu bringen. Als Ergebnis folgt eine verhältnismäßig viel schwächere Erniedrigung der Gitterspannung, als aus dem Stromverteilungsgesetz für das Ionenstromverhältnis j_g zu j_k allein hervorgeht. Bei positivem E_g-Wert liegen die Abweichungen in entgegengesetzter Richtung, sie können sich auch hier analog wie bei Punkt 1. und 2. in stärkerem Maße auswirken.

Die Änderungen unter 3. wirken also bei negativem E_g denen unter 1. und 2. entgegen. Für $E_{st} \geqq 1{,}8$ und $D_{vak} \leqq 1{,}0$ Proz. findet man deshalb auch nur ganz geringe Abweichungen des Vakuumdurchgriffes von der Neigung des geradlinigen Teiles der Zündcharakteristik, die vielfach innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen liegen und wenige Prozente nicht übersteigen. Die Abweichungen, die durch das Verteilungsgesetz für j_g zu j_k hervorgerufen werden, sind bei negativer Steuerspannung um so größer, je negativer E_{st} ist und je kleiner D_{vak} ist. Bei positiver Steuerspannung sind die Abweichungen entgegengesetzt und um so größer, je mehr E_{st} von Null abweicht.

Auch der Gasdurchgriff $\left(\frac{E_g}{E_a}\right)_{i_a = \text{const.}}$, der im Vorentladungsgebiet gemessen werden kann, ist vom Vakuumdurchgriff verschieden, und zwar sind die gleichen Einflüsse für die Unterschiede maßgeblich. Zwischen Gasdurchgriff und Neigung der Zündcharakteristik bestehen jedoch nur ganz geringe Abweichungen.

Es sei erwähnt, daß der Einfluß eines Kontaktpotentials zwischen Gitter und Kathode sich durch eine Verschiebung der Zündlinie in Richtung der E_g-Achse um den Betrag des Kontaktpotentials auswirkt. Da das Kontaktpotential wohl in allen Fällen ein verzögerndes Feld zwischen Gitter und Kathode hervorruft, liegt die „wahre" Zündcharakteristik um den Betrag des Kontaktpotentials nach negativeren E_g-Werten hin verschoben[1]).

2. Der Einfluß des Gasdruckes auf die Zündcharakteristik.

Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß, je größer der Gasdruck, um so kleiner der Elektronenstrom zur Anode sein muß, um dieselbe Ionenzahl zu erzeugen. Der Steuerspannungswert für die Zündung wird sich also mit wachsendem Druck immer mehr nach negativeren Werten verschieben. Da jedoch der Anodenstrom bei negativer Steuerspannung exponentiell mit der Gitterspannung absinkt, tritt nur ein verhältnismäßig schwacher Einfluß auf die Zündcharakteristik bei negativen E_{st}-Werten ein. Der E_{st}-Wert wird durch Gleichung (9) bestimmt. Druckänderungen von etwa 1 : 50 bewirken also bei negativen Steuerspannungswerten Änderungen in der Steuerspannung von nur etwa 0,7 Volt.

1) Die Zündcharakteristik einer Röhre wird gewöhnlich dadurch aufgenommen, daß man bei angelegter Anodenspannung die Gittervorspannung erhöht (langsam), bis Zündung eintritt. Legt man an eine Röhre bekannter Charakteristik plötzlich die Anodenspannung und hat das Gitter genügend stark negativ vorgespannt, so tritt unter Umständen trotzdem Zündung ein. Das Mehr an negativer Vorspannung, das zur Verhinderung der Zündung in solchen Fällen ausreicht, kann dabei viele Volt betragen. Die Ursache dieser Erscheinung ist darin zu suchen, daß durch das plötzliche Anlegen der Anodenspannung Ladungen auf dem Gitter influenziert werden, und zwar positive Ladungen auf der der Kathode zugekehrten Seite, die, wenn sie geeignete Größe besitzen und nicht schnell genug abgeführt werden, zu einer zwar kurzen, jedoch zur Zündung ausreichenden Feldvergrößerung zwischen Gitter und Kathode führen. Durch geeignete Maßnahmen, die ein allmähliches Anwachsen der Anodenspannung bedingen, kann dieser Zündeffekt vermieden werden.

Durch sekundäre Einflüsse (Emissionsverminderung bedingt durch elastische Reflexionen an den Gasatomen) kann sogar von einem bestimmten Gasdruck ab wieder eine Erhöhung der Steuerspannung eintreten. Eine bloße Parallelverschiebung der Zündcharakteristiken mit Änderung des Gasdruckes tritt jedoch in den meisten Fällen nicht ein, und zwar hat dies seinen Grund in der von der Elektronenröhrentheorie her bekannten Tatsache, daß der Hochvakuumdurchgriff bei kleinen Anodenströmen stark von dem Anodenstrom abhängig ist, und zwar wächst der Durchgriff mit abnehmendem Anodenstrom. Mit wachsendem Gasdruck wird also die Zündcharakteristik immer steiler. Im selben Sinne wirkt sich auch hier die variable Ionenstromverteilung j_y zu j_k aus (siehe § 3, Abs. 1, Punkt 3).

3. Der Einfluß der Temperatur.

Der Einfluß der Emissionsfähigkeit der Kathode auf die Lage der Zündcharakteristik gestaltet sich so, daß mit Erhöhung der Temperatur die Zündcharakteristik sich nach negativeren E_g-Werten verschiebt, entsprechend dem Umstand, daß, um denselben Emissionsstrom bei höheren Temperaturen zu erhalten, eine geringere Steuerspannung erforderlich ist. Die Zündlinien verlaufen bei verschiedenen Temperaturen annähernd parallel. Der Zündwert wird entsprechend durch Gleichung (9) bestimmt.

4.

Auf die generellen Fragen des Einflusses der Elektrodenanordnung auf die Lage der Zündcharakteristik wird in einer anderen Mitteilung eingegangen.

§ 4. Die „Zündgüte" eines Gases.

Die nachfolgenden Betrachtungen sind unter der Voraussetzung angestellt, daß die mittleren freien Weglängen der Gasatome bzw. Ionen groß gegen den Abstand Anode–Kathode sind.

Es soll kurz der Einfluß der Gasart auf die Zündcharakteristik bei einem und demselben Rohr besprochen werden. Wir haben oben gesehen, daß Zündung gemäß Gleichung (9) bei einer bestimmten Konzentration R der positiven Ionen in einem kleinen Bereich U vor der Kathode eintritt. Es muß also gleichgültig sein, durch welche Art von Ionen diese Konzentration erreicht wird. Wir setzen dabei voraus, daß die Verteilungsfunktionen $f_1(R), f_2(R), \ldots f_n(R)$ unabhängig von der Masse des Ions sind. Die Konzentration R der positiven Ionen vor der Kathode ist beim selben Elektronenstrom zur Anode proportional $f(V)\frac{\sqrt{M}}{\sqrt{V}}$, wobei M die Masse des Ions, V die Voltgeschwindigkeit des Ions und $f(V)$ die Ionisierungsstärke bei Elektronenstoß für die Spannung V bedeuten. Da jedoch die Ionen bei allen möglichen Geschwindigkeiten der Elektronen zwischen Ionisierungsspannung und E_a (Anodenspannung) gebildet werden, sie selbst also alle möglichen Voltgeschwindigkeiten zwischen diesen Grenzen besitzen, haben wir einen Ausdruck zu bilden, in dem diese Tatsache berücksichtigt wird, und zwar zunächst für lineare Abhängigkeit des Potentials zwischen Anode und Gitter (Gitter und Anode parallele Ebenen). Er lautet

$$Z_i = k \int_{V=0}^{V=E_a} \frac{f(V)}{\sqrt{V}} \sqrt{M}\, dV. \qquad (10)$$

Z_i bezeichnen wir dabei mit „mittlerer Zündgüte" eines Gases bei der Spannung E_a, k ist dabei ein Proportionalitätsfaktor. Z_i ist also eine Atomeigenschaft. Der entsprechende Ausdruck für nichtlineare Abhängigkeit des Potentials zwischen Gitter und Anode lautet

$$Z_{si} = k \int_{V=0}^{V=E_a} \frac{f(V)}{\sqrt{V}} \sqrt{M}\, \frac{dl}{dV}\, dV. \qquad (11)$$

Z_{si} bezeichnen wir mit spezieller mittlerer Zündgüte. Untersucht man nun zwei verschiedene Gase auf den Zündpunkt E_g bei einer bestimmten Anodenspannung E_g in einem und demselben Rohr unter sonst gleichen Bedingungen, jedoch bei Drucken der Gase, die sich umgekehrt wie die mittleren [Gleichung (10)] bzw. speziellen mittleren [Gleichung (11)] Zündgüten verhalten, so erhält man denselben Wert des Zündpunktes. Da die mittleren Zündgüten der Gase sich annähernd im selben Verhältnis ändern bei Änderung der Anodenspannung, erhält man also auch dieselbe Zündcharakteristik an einem und demselben Rohr unter sonst gleichen Bedingungen, wenn sich die Drucke der Gase umgekehrt proportional wie die mittleren bzw. speziellen mittleren Zündgüten verhalten.

Bei der Definition der mittleren Zündgüte Z_i (bzw. der speziellen mittleren Zündgüte Z_{si}) haben wir vorausgesetzt, daß durch Elektronenstoß nur einfach ionisierte Teilchen gebildet werden. Das ist aber nicht der Fall, es können doppelt und dreifach geladene Ionen auftreten (bei Quecksilber machen beispielsweise die doppelt und dreifach geladenen Teile 20 Proz. der

Gesamtionisation aus). Berücksichtigt man diesen Umstand, so erhält man für

$$Z_i = k\int_{V=0}^{V=E_a} \frac{f_1(V)}{\sqrt{V}}\sqrt{M}\,dV + \sqrt{2}k\int_{V=0}^{V=E_a} \frac{f_2(V)}{\sqrt{V}}\sqrt{M}\,dV + \cdots + \sqrt{n}k\int_{V=0}^{V=E_a} \frac{f_n(V)}{\sqrt{V}}\sqrt{M}\,dV, \qquad (12)$$

wobei $f_1(V)$, $f_2(V)$ ... $f_n(V)$ die Ionisierungsfunktionen für die einfach, zweifach, n-fach geladenen Ionen bedeuten. Ein entsprechender Ausdruck gilt für Z_{ai}. Wir haben am Anfang die Voraussetzung gemacht, daß die mittleren freien Weglängen der Gase groß gegenüber dem Abstand Anode–Kathode sein sollen. Ist das nicht der Fall, sind vielmehr die mittleren freien Weglängen in der Größenordnung des Abstandes Anode–Kathode, so ergeben sich entsprechend den Stoßverlusten der Ionen Abweichungen von den Formeln (10), (11) und (12). Die Verhältnisse der Zündgüten der verschiedenen Gase verschieben sich jedoch nicht auffallend innerhalb verhältnismäßig weiter Grenzen des Gasdruckes.

Auf die Abweichungen, die auftreten, wenn die gemachten Annahmen nicht mehr streng erfüllt sind, soll in einer anderen Mitteilung näher eingegangen werden. In der nachstehenden Tabelle sind unter der eingangs gemachten Voraussetzung die mittleren Zündgüten für verschiedene Gase für 300 Volt, bezogen auf Argon = 1, als eines sehr gebräuchlichen Gases, eingetragen. Die Werte sind ungefähre Werte.

Die mittleren Zündgüten für 300 Volt.

	Hg	A	H_2	He
Z_i	4,3	1,0	0,078	0,047

§ 5. „Vollständige" und „unvollständige" Zündungen gittergesteuerter Niedervoltbogen.

Wir haben gesehen, daß die Zündung bei einer bestimmten durch die Zündbedingung gegebenen Ionenkonzentration vor der Kathode eintritt. Ist die Entladung instabil geworden und der Gasdruck genügend hoch, so ist der neue Gleichgewichtszustand im wesentlichen durch den äußeren Widerstand und die Spannungsquellen im Stromkreis gegeben. Gleichzeitig mit der Vergrößerung des Stromes sinkt auch die Spannung am Rohr und erreicht schließlich einen Wert, der in der Nähe der Ionisierungsspannung liegt (der Zusammenbruch erfolgt in sehr kurzer Zeit je nach Schaltmitteln und Art der Röhre innerhalb 10^{-5} bis 10^{-7} sec). Im allgemeinen übt dann auch das Gitter keinen Einfluß mehr auf den Anodenstrom aus. Es hat seine Eigenschaft als Steuergitter verloren. Bei negativer Vorspannung des Gitters bildet sich eine Schicht positiver Ionen um das Gitter derart, daß in einiger Entfernung kein Einfluß der Gitterspannung auf die Entladung mehr statthat[1]). Kann die Zündung bis zu einem solchen Grad erfolgen, so nennen wir sie eine „vollständige Zündung". Diese Zündung braucht jedoch nicht immer einzutreten. Es kann auch eine „unvollständige Zündung" statthaben. Wir nennen die Zündung dann unvollständig, wenn die Steuerfähigkeit des Gitters erhalten bleibt. Es gibt natürlich alle möglichen Zwischenstufen zwischen vollständiger und unvollständiger Zündung je nach äußeren Schaltmitteln und Gasdruck. Wesentlich ist jedoch, daß Zündung bei einem Rohr mit Gitter eintreten kann, ohne daß sie zu einer Aufhebung der Steuerfähigkeit des Gitters zu führen braucht. Die Aufhebung der Steuerfähigkeit des Gitters bei vollständiger Zündung ist erst eine Folgeerscheinung der Zündung, die, wie wir sahen, durch die Raumladeänderungen in der Nähe der Kathode bedingt wird.

Unvollständige Zündungen treten immer bei zu niedrig gewähltem Gasdruck ein. Sie besitzen eine normale Charakteristik, die entsprechend dem niedrigen Gasdruck mit größerer Steuerspannung versehen ist. Der Spannungsabfall am Rohr bleibt verhältnismäßig hoch. Nach der Zündung läßt sich der Anodenstrom stetig steuern und bei genügend hoch gewählter Gittervorspannung auch löschen. Die Ströme, die bei unvollständiger Zündung durch das Rohr fließen, sind bei den technischen Röhren entsprechend den meisten sehr großflächig gewählten Gittern verhältnismäßig gering.

1) Siehe etwa A. H. Hull, l. c.

(Eingegangen 28. März 1933.)

Über die Koronaströmung in den Elektrofiltern.

Von Walther Deutsch.

Für die Emission eines axial in einem geerdeten Zylinder ausgespannten, auf hohem Potential befindlichen dünnen Drahtes gilt bekanntlich die von Townsend[1]) herrührende Annäherungsformel für den Koronastrom der Längeneinheit:

$$i = \frac{2K}{A^2 \lg \frac{A}{a}} v(v - v_0) . \qquad (1)$$

Darin ist K die Beweglichkeit der Ionen im Einheitsfelde, $2A$ die lichte Weite des Rohres, $2a$ der Drahtdurchmesser, v die Elektrodenspannung und v_0 die Anfangsspannung. Die letztere ist aus der Beziehung:

$$v_0 = F_0 a \lg \frac{A}{a} \qquad (2)$$

zu berechnen, wo

$$F_0 = \alpha + \frac{\beta}{a} \text{ kV/cm} \qquad (3)$$

die „Anfangsfeldstärke" bedeutet. Die Größen α und β sind je nach der Gasart, Temperatur und Druck verschieden; für Luft von Atmosphärendruck und Zimmertemperatur lauten sie: $\alpha = 30$, $\beta = 9$.

Wenn es sich nicht, wie in dem eben betrachteten Fall, um eine symmetrische Emission handelt, sondern beispielsweise um die Koronaströmung einer Spitze, die einer geerdeten Platte gegenüber steht, oder eines inmitten zweier Ebenen ausgespannten dünnen Drahtes, so tritt die Frage der räumlichen Verteilung der Stromdichte in den Vordergrund.

Ich habe nun kürzlich gezeigt[2]), wie man auch bei beliebig gestalteten und angeordneten Elektroden (von denen die eine die emittierende ist) den Koronastrom bzw. dessen Dichteverteilung etwa mit derselben Annäherung finden kann, wie sie auch in der einfachen Townsendschen Formel enthalten ist, und ich habe diese Theorie auf einige Anordnungen — darunter auch auf die Entladung zwischen einer Spitze und einer Platte — angewandt. Im folgenden soll nun diese Theorie benutzt werden, um ein Problem zu lösen, das grundlegend für die Erkenntnis der Vorgänge ist, die sich in den sogenannten Elektrofiltern abspielen. Diese industriellen elektrischen Abscheidungsapparate[3]) beruhen bekanntlich darauf, daß die Schwebeteilchen eines Rauches oder eines Nebels, durch die Ionen einer Koronaentladung aufgeladen, selbst zu Trägern werden und sich an geerdeten Elektroden abscheiden. Diese Apparate werden heute in 2 Typen gebaut, die sich grundsätzlich durch die Art der Elektrodenanordnung unterscheiden:

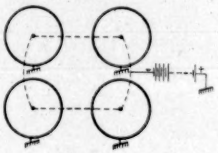

Fig. 1.

Die sogenannten Röhrenapparate (Fig. 1) entstehen durch Parallelschaltung einer mehr oder weniger größeren Anzahl von geerdeten Rohren mit axial angeordneter „Sprühelektrode", einem am möglichst konstante Hochspannung gelegten dünnen Draht von etwa $^1/_2$ bis 4 mm Durchmesser.

Die weitaus größere Zahl der heute bestehenden Anlagen ist jedoch nach dem „Plattentyp"

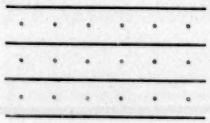

Fig. 2.

(Fig. 2) gebaut; diese Apparate bestehen aus einer Mehrzahl von Plattengassen, wobei die Ausströmer in deren Mittelebene in äquidistanten Abständen angeordnet sind; die emittierende Elektrode besteht somit aus einem Paralleldrahtgitter, und es entsteht die für die Aufladung der Staubteilchen und für den mit dem Elektrofilter zu erzielenden Reinigungsgrad grundsätzliche Frage, wie die Verteilung der Ionenströme von den Dimensionen dieser Anordnung abhängt.

Es seien vorerst kurz die Resultate der allgemeinen Strömungstheorie[1]) vorangestellt:

Zur Berechnung der Stromdichte j_s an einem Punkte der Sammelelektrode wird die Kenntnis des raumladungsfreien Potentialfeldes φ vorausgesetzt; bei zylindrischen Potentialfeldern — zu denen auch das der vorliegenden Aufgabe gehört — ist φ der reelle Teil einer Funktion w des Aufpunktes z. Den Kern der Lösung bildet die Berechnung des Integrals

$$\angle = \int_{v_s}^{v_E} \left| \frac{dz}{dw} \right|^2 (\varphi - v_s) d\varphi , \qquad (4)$$

1) J. S. Townsend; in Marx: Handb. d. Radiol. Band I, 331, 1920.
2) Ann. d. Phys. (5) **16**, 588, 1933.
3) Siehe z. B.: W. Deutsch; Zeitschr. f. techn. Phys. (VI) **9**, 423, 1925 und (VII) **12**, 623, 1926.

1) Ann. d. Phys. (5) **16**, 588, 1933.

das längs einer Kraftlinie zwischen dem Potential v_E der emittierenden und dem der Sammelelektrode v_s zu nehmen ist.

Es ist dann die Stromdichte unmittelbar an der Sammelelektrode:

$$j_s = -\frac{K F_s}{4\pi \angle}(v - v_0), \tag{5}$$

wo F_s die resultierende Feldstärke (in dem als raumladungsfrei gedachten Feld) und v_0 die Anfangsspannung (der jeweiligen Kraftlinie entsprechend) bedeutet. Bei dünnen Drähten als emittierende Elektroden kann mit guter Annäherung v_0 längs der Drahtoberfläche als konstant angesehen und die Anfangsfeldstärke F_0 ebenfalls aus Gleichung (3) berechnet werden.

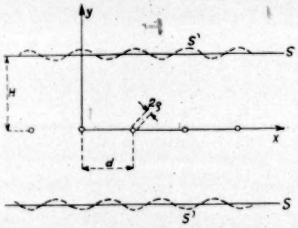

Fig. 3.

Wir legen das in Fig. 3 veranschaulichte Koordinatensystem (x, y) zugrunde; die Drähte vom Radius ϱ liegen im Abstand d voneinander und im Abstand $\pm H$ von den beiden Sammelelektroden SS. Durch $z = x + iy$ wird ein Punkt der Ebene x, y dargestellt.

Zur Vereinfachung der Darstellung sei die Drahtreihe als geerdet und die Sammelelektrode als mit einem Potential $v_s = 1$ verbunden gedacht.

Wir werden voraussetzen, daß der Radius ϱ der Drähte sehr gering sei im Vergleich zu H und zu d und wir werden uns nur auf solche Konfigurationen beschränken, bei denen die Abweichung einer formelmäßigen welligen Potentiallinie (s. Fig. 3) an Stelle der beiden Ebenen S praktisch keine Rolle mehr spielt.

Der reelle Teil der Funktion:

$$w = \frac{\lg \sin \frac{\pi}{d} z - \lg \frac{\pi \varrho}{d}}{\frac{\pi H}{d} - \lg \frac{2\pi\varrho}{d}} \tag{6}$$

ist die dem statischen Felde dieser Aufgabe entsprechende Potentialfunktion.

Die Welligkeit der Elektroden S ist, wie sich zeigt, belanglos, wenn $\cos \frac{2\pi}{d} x$ gegen $\mathrm{Cos} \frac{2\pi H}{d}$ vernachlässigt werden darf; wenn wir voraussetzen, daß der Wert $\frac{H}{d}$ für den Gültigkeitsbereich unserer Lösung niemals unter den Wert 0,76 sinke $\left(\frac{2\pi H}{d} \doteq 4{,}8\right)$, so ist $\mathrm{Cos} \frac{2\pi H}{d} \doteq 61$, diese Bedingung also gut erfüllt.

Wir setzen nunmehr zur Abkürzung:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{\frac{\pi H}{d} - \lg \frac{2\pi\varrho}{d}} = f; \quad f \lg \frac{\pi\varrho}{d} = g \\ 1 + g = g', \end{aligned}\right| \tag{7}$$

dann wird Gleichung (6):

$$w = f \lg \sin \frac{\pi}{d} z - g \tag{8}$$

und man erhält:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dw}{dz} = \frac{f\pi}{d} \operatorname{cotg} \frac{\pi}{d} z = \frac{f\pi}{d} \frac{\sqrt{1 - \sin^2 \frac{\pi}{d} z}}{\sin \frac{\pi}{d} z} \\ = \frac{f\pi \sqrt{1 - e^{\frac{2}{f}(w+g)}}}{d\, e^{\frac{w+g}{f}}}. \end{aligned}\right| \tag{9}$$

Setzt man hier:

$$w = \varphi + i\psi \tag{9}$$

und zur Abkürzung:

$$\chi = e^{\frac{2}{f}(w+g)}, \tag{10}$$

so ergibt sich:

$$\left(\frac{dz}{dw}\right)^2 = \frac{1}{\left(\frac{dw}{dz}\right)^2} = \frac{d^2}{f^2\pi^2} \frac{\chi e^{i\frac{2}{f}\psi}}{1 - \chi e^{i\frac{2}{f}\psi}}$$

mit dem absoluten Betrag:

$$\left.\begin{aligned} \left|\frac{dz}{dw}\right|^2 = \frac{d^2}{f^2\pi^2} \frac{\chi}{\sqrt{\left(1 - \chi \cos \frac{2}{f}\psi\right)^2 + \chi^2 \sin^2 \frac{2}{f}\psi}} \\ = \frac{d^2}{f^2\pi^2} \frac{\chi}{\sqrt{1 - 2\beta\chi + \chi^2}}, \end{aligned}\right| \tag{11}$$

wo noch:

$$\beta = \cos \frac{2}{f}\psi \tag{12}$$

gesetzt ist.

Für $v_E = 0$ und $v_s = 1$ ergibt sich nunmehr aus Gleichung (11) unter Benutzung der aus Gleichung (7) und (10) folgenden Relationen:

$$\varphi - 1 = \frac{f}{2} \lg \chi - g'$$

und

$$d\varphi = \frac{f}{2\chi} d\chi$$

die Größe $\angle$ (Gleichung 4):

$$\angle = -\frac{d^2}{2\pi^2 f}\int_{\varphi=0}^{\varphi=1}\frac{\left(\frac{f}{2}\lg\chi - g'\right)d\chi}{\sqrt{1-2\beta\chi+\chi^2}}. \quad (13)$$

Bezeichnen wir schließlich das allgemeine Integral $\int_0^\chi \frac{\lg\chi\, d\chi}{\sqrt{1-2\beta\chi+\chi^2}}$ mit $\lambda_\beta(\chi)$ und das Integral $\int_0^\chi \frac{d\chi}{\sqrt{1-2\beta\chi+\chi^2}}$ mit $\gamma_\beta(\chi)$, so wird Gleichung (13):

$$-2\pi^2\angle\frac{f}{d^2} = \frac{f}{2}\{\lambda_\beta(\chi_1)-\lambda_\beta(\chi_0)\} - g'\{\gamma_\beta(\chi_1)-\gamma_\beta(\chi_0)\}. \quad (13a)$$

An den Grenzen ist:

$$\chi_1 = e^{\frac{2g'}{f}} = \tfrac{1}{4}e^{\frac{2\pi H}{d}} \quad (14)$$

und

$$\chi_0 = e^{\frac{2g}{f}} = \left(\frac{\pi\varrho}{d}\right)^2. \quad (15)$$

Es gilt gemäß unserer Voraussetzung $\left(\frac{2\pi H}{d} \geqq 0{,}76\right)$:

$$\chi_1 \geqq 30. \quad (16)$$

Im Gegensatz zu χ_1 ist χ_0 nur ein kleiner Bruch; wir setzen von vornherein fest:

$$\chi_0 = \left(\frac{\pi\varrho}{d}\right)^2 \leq 0{,}02. \quad (17)$$

Die Werte λ_β lassen sich durch Kugelfunktionenreihen darstellen; es ist dann nach (16) und (17) $\lambda_\beta(\chi_0)$ gegen $\lambda_\beta(\chi_1)$ zu vernachlässigen und man erhält nach einigen Umformungen aus Gleichung (30):

$$-4\angle\frac{\pi^2}{d^2} = \lambda_\beta(\chi_1) - 2\frac{g'}{f}\{\gamma_\beta(\chi_1)-\gamma_\beta(\chi_0)\}. \quad (18)$$

Die Funktion $\gamma_\beta(\chi) = \int_0^\chi \frac{d\chi}{\sqrt{1-2\beta\chi+\chi^2}}$ läßt sich in geschlossener Form angeben:

$$\gamma_\beta(\chi) = \left.\overline{\operatorname{ArSin}\frac{\chi-\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}}\right|_0^\chi.$$

Als Differenz $\delta = \gamma_\beta(\chi_1) - \gamma_\beta(\chi_0)$ ergibt sich nach einigen Umformungen unter Berücksichtigung der Gleichung (17):

$$\delta = \operatorname{ArSin}\frac{1}{1-\beta^2}\left|\chi_1 - \beta\left(1-\sqrt{1-2\beta\chi_1+\chi_1^2}\right)\right|. \quad (19)$$

Mithin kommt es unter den gemachten Voraussetzungen für die Berechnung von $\angle$ auf den Wert χ_0 nicht mehr an. $\angle$ ist aber auch unabhängig von dem Drahtdurchmesser ϱ, denn es ist [Gleichung (14)] der Faktor:

$$2\frac{g'}{f} = 2\frac{1+g}{f} = \frac{2\pi H}{d} - 2\lg\frac{2\pi\varrho}{d} + 2\lg\frac{\pi\varrho}{d} = \lg 4\chi_1 - \lg 4 = \lg\chi_1$$

und man hat daher:

$$\angle = \frac{d^2}{4\pi^2}\Lambda(\chi_1), \quad (20)$$

wo

$$\Lambda(\chi_1) = \delta(\chi_1)\lg\chi_1 - \lambda(\chi_1). \quad (21)$$

Wir benötigen nunmehr noch die resultierende Feldstärke $-\left|\frac{dw}{dz}\right|$ an der Sammelelektrode; sie ergibt sich für den Wert $\chi = \chi_1$ aus Gleichung (11) (wobei jetzt aber allgemeiner $v_s = v$ gesetzt wird):

$$F_s = -\frac{f\pi v}{d\sqrt{\chi_1}}\sqrt[4]{1-2\beta\chi_1+\chi_1^2}. \quad (22)$$

Setzt man ferner noch den Wert für f aus Gleichung (7) ein und benutzt Gleichung (20) für $\angle$, so gewinnt Gleichung (5) die Form:

$$j_s = \frac{K}{4d\left(\frac{\pi H}{d} - \lg\frac{2\pi\varrho}{d}\right)}\cdot\frac{\sqrt[4]{1-2\beta\chi_1+\chi_1^2}}{\sqrt{\chi_1\Lambda(\chi_1)}}v(v-v_0). \quad (23)$$

Als „Verteilungsfunktion" der Stromdichte kann man hier den von χ_1 und β abhängigen Faktor:

$$\mu = \frac{\sqrt[4]{1-2\beta\chi_1+\chi_1^2}}{\sqrt{\chi_1\Lambda(\chi_1)}} \quad (24)$$

betrachten. Vor der Auswertung dieser Verteilungsfunktion muß aber noch festgestellt werden, welche geometrische Bedeutung der Größe $\beta = \cos\frac{2}{f}\psi$ zukommt.

ψ ist [Gleichung (9) und (8)] der imaginäre Teil der Funktion $f\lg\sin\frac{\pi}{d}z$; es ergibt sich leicht

unter Berücksichtigung von Gleichung (16):

$$\overset{2}{f}\psi_s = 2\,\mathrm{arctg}\,\frac{1}{\mathrm{tg}\,\frac{\pi x}{d}} = \pm\pi - \frac{2\pi x}{d}$$

und

$$\beta = -\cos\frac{2\pi x}{d}. \qquad (25)$$

Nunmehr ist es möglich, die Verteilung der Stromdichte aus Gleichung (24) und (21) im Punkte $\frac{x}{d}$ der Sammelelektrode zu bestimmen; die Kurven der Fig. 4 geben sie für die Werte $\lg \chi_1 = 1, 2, 4, 8, 15$ und 30 wieder; in der Mitte zwischen den Drähten sinkt die Stromdichte stets auf Null herab; besonders für hohe χ-Werte ist aber der Abfall dort so steil und der Verlauf

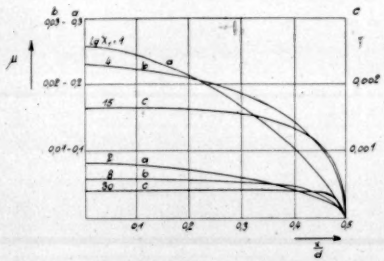

Fig. 4.

im übrigen Teil derart konstant, daß die Dichte dann längs der Elektrode nahezu ausgeglichen ist.

Der einem einzelnen Draht entsprechende Gesamtstrom (für beide Elektroden S) ist gemäß Gleichung (23) und (24):

$$i = 4\int_0^{\frac{d}{2}} j_s\,dx = \frac{4\pi^2 K}{d^3\left(\frac{\pi H}{d} - \lg\frac{2\pi\varrho}{d}\right)}\,v(v - v_0)\cdot\int_0^{\frac{d}{2}}\mu\,dx.$$

Die Werte für:

$$v = \int_0^{\frac{d}{2}}\mu\,d\frac{x}{d} \qquad (26)$$

lassen sich durch Planimetrieren der Kurven Fig. 4 leicht gewinnen; setzt man noch die Zahl der Drähte, die auf die Längeneinheit der Elektroden verteilt sind: $n = \frac{1}{d}$ und

$$\zeta = \pi H n = \pi\frac{H}{d} \qquad (27)$$

so ergibt sich für die mittlere Dichte der Strömung an den beiden Sammelelektroden nach leichter Umformung:

$$j_m = \frac{4Kk}{\pi H^3}\,v(v - v_0) \qquad (28)$$

worin

$$k = \frac{\zeta^3 v}{\zeta - \lg\zeta - \lg\frac{2\varrho}{H}}. \qquad (29)$$

Die Größe $\log\frac{1}{k}$ ist in Abhängigkeit von ζ für einige Werte

$$\varepsilon = \frac{H}{\varrho} \qquad (30)$$

in Fig. 5 aufgetragen. Man sieht, daß diesen Kurven Extremaleigenschaften nicht zukommen.

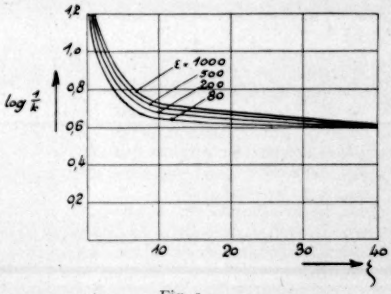

Fig. 5.

Anderseits ist aber offenbar die Flächendichte für $d = 0$ verschwindend klein und ebenso für $d = \infty$; demnach muß ein Maximalwert von j_m einem mittleren Wert von ζ zukommen. Diesem Wert entspricht im Elektrofilter die Anordnung maximaler Ionisierung. Man erkennt demnach, daß für dieses Verhalten vornehmlich die Veränderung der Anfangsspannung verantwortlich gemacht werden muß.

Nun ergibt sich für die Anfangsfeldstärke an der Peripherie der Drähte $\left(\chi_0 = \frac{\pi^2\varrho^2}{d^2}\right)$ aus Gleichung (11) unter Berücksichtigung der Größenordnung von χ_0 nach leichter Umformung die Beziehung:

$$v_0 = \frac{F_0 H}{\varepsilon}\left(\zeta - \lg\frac{2\zeta}{\varepsilon}\right). \qquad (31)$$

Wir führen hier die Bezeichnung:

$$\zeta - \lg\frac{2\zeta}{\varepsilon} = Z \qquad (32)$$

ein.

Damit j_m ein Maximum werde, muß also sein:

$$\frac{d}{d\zeta}(kv) = \frac{d}{d\zeta}(kv_0) = \frac{F_0 H}{\varepsilon}\frac{d}{d\zeta}(kZ)$$

oder

$$\frac{v\varepsilon}{F_0 H} = Z - \frac{1 - \frac{1}{\zeta}}{2{,}3\,\frac{d}{d\zeta}\left(\log\frac{1}{k}\right)}. \qquad (33)$$

Die Kurven in Fig. 5 lassen sich mit erheblicher Annäherung durch folgende Gleichung darstellen:

$$\log\frac{1}{k} = \frac{a}{\log\zeta} + b \qquad (34)$$

worin

$$a = 4{,}04 \cdot 10^{-5}\varepsilon + 0{,}115\,. \qquad (35)$$

Es wird somit nach Gleichung (33) und (32):

$$\frac{v\varepsilon}{F_0 H} - \lg\frac{\varepsilon}{2} = \zeta - \lg\zeta + \frac{1}{a}(\zeta - 1)(\log\zeta)^2 \qquad (36)$$

wo rechts nur a von ε abhängt.

Wenn der Logarithmus der linken Seite dieser Gleichung in Abhängigkeit von ζ als Ordinate aufgetragen wird, so fällt auf, daß die Abhängigkeit von ε nur geringfügig ist. Solche Kurven setzen uns in den Stand, für ein gewisses v, ε, F_0 und H denjenigen Drahtabstand anzugeben, für den j_m ein Maximum ist.

Bei modellmäßiger Vergrößerung von d, H und ϱ bleibt also die optimale Stromdichte nur dann wieder optimal, wenn die Spannung im Verhältnis der gesteigerten Anfangsfeldstärke vergrößert wird.

Rückt man die Drähte zu nahe aneinander, so kann die Anfangsfeldstärke erreicht und der Strom zum Verschwinden gebracht werden; das ist der Fall, wenn:

$$v = v_0 = F_0\varrho Z$$

ist, woraus folgt:

$$\frac{v}{F_0\varrho} - \lg\frac{\varepsilon}{2} = \zeta - \lg\zeta\,. \qquad (37)$$

Das Verhältnis des Mittelwertes (diesmal für nur eine Elektrode S genommen) zum Maximalwert der Randdichte j_s nennen wir den Gleichförmigkeitsgrad der Entladung. Er ist:

$$G = \frac{j_m}{2\,(j_s)_{x=0}} = 2\,\frac{v}{(\mu)_{x=0}} \qquad (38)$$

wie aus Gleichung (23), (24), (28) und (29) hervorgeht:

$\frac{d}{H}$	0	0,15	0,5	1	1,5
G in Proz.	100	88	82	75	70

Die Bedingungen, unter denen die Lösung zustande kam, waren lediglich:

$$\chi_0 < 0{,}02\,; \quad (d > 22{,}5\,\varrho)$$

und

$$\chi_v > 30\,; \quad (d < 1{,}3\,H)\,.$$

Man kann aber den Gesamtstrom i weit über den Geltungsbereich der zweiten Bedingung, also für $d > H$ extrapolieren, weil der Grenzfall eines einzigen Ausströmers inmitten der beiden parallelen Elektroden bereits gesondert behandelt worden ist[1]). Es ist nämlich der entsprechende Gesamtstrom hierfür:

$$i_\infty = \frac{1{,}23\,K}{H^2 \lg\frac{4H}{\pi\varrho}}\,v\,(v - v_0) \qquad (39)$$

mit

$$v_0 = F_0\varrho\,\lg\frac{4H}{\pi\varrho}\,. \qquad (40)$$

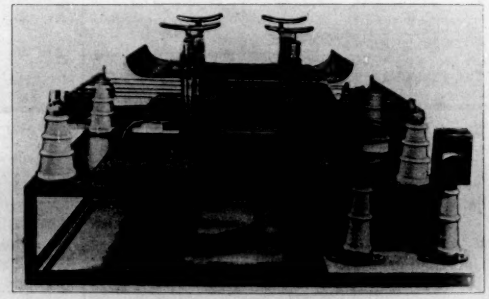

Fig. 6.

Wir wollen nun im folgenden den nach der voranstehenden Theorie zu erwartenden Verlauf mit Meßergebnissen vergleichen. Die entsprechenden Versuche sind vor etwa $3^1/_2$ Jahren im Filterlaboratorium der Lurgi Apparatebau-Gesellschaft, Frankfurt a. M. ausgeführt worden. Den dabei verwendeten Versuchsapparat zeigt Fig. 6; er gestattete es, durch 2 Kurbeln mit Rechts- und Linksgewinde die beiden ebenen Eisenplatten von 1 m × 1 m Fläche gleichzeitig gegeneinander zu bewegen, so daß die über 2 Isolatoren gespannten Drähte stets zentral blieben. Um das Sprühen der Drähte gegen die Kanten der Platten zu verhindern, waren die letzteren sanft nach außen

1) Ann. d. Phys. a. a. O. S. 608.

abgebogen. Durch vorherige Sondenmessungen waren Korrekturfaktoren für den Einfluß der Kanten und der Abrundung für alle variabelen Faktoren bestimmt worden. Die Messung wurde mit gleichgerichtetem pulsierendem Einphasenstrom durchgeführt und für die Umrechnung der

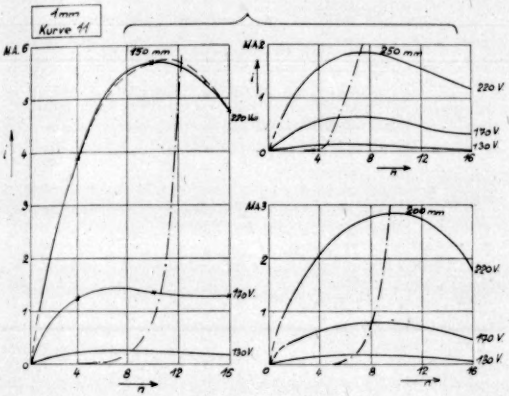

Fig. 7.

mit Gleichstrominstrumenten gemessenen Mittelwerte in Effektivwerte aus früheren Messungen bekannte Faktoren benutzt. Es wurden n Drähte ($n = 1, 4, 10$ und 16) auf eine Entfernung von

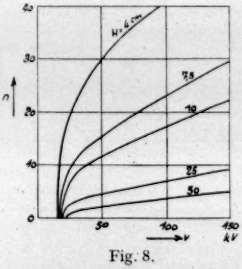

Fig. 8.

81 cm gleichmäßig verteilt und jeweils die Gesamtemission dieses „Paralleldrahtgitters" gemessen.

Aus den Ergebnissen der ausgeführten Versuchsreihen sei die Messung für den 1 mm-Runddraht herausgegriffen („Kurve 11") (Fig. 7) und zunächst hinsichtlich der optimalen Drahtzahl n mit den Ergebnissen der Gleichung (36) verglichen. Man erhält für Luft von 0° C und 750 mm Hg für den 1 mm-Draht Werte, die in zweckmäßiger Darstellung aus Fig. 8 zu ersehen sind. Trägt man sie in Fig. 7 in Form der strichpunktierten Linien ein, so erkennt man, daß diese in der Tat durch die Maxima der Kurvenzüge hindurchgehen; daß dies bei $H = 7{,}5$ cm nicht in gleich vorzüglicher Weise übereinstimmt, wie bei den übrigen Kurven, ist lediglich einer gewissen Willkür beim Verbinden der Kurvenpunkte zuzuschreiben, denn es sind ja nur 4 Meßpunkte bei 1, 4, 10 und 16 vorhanden; in der Tat hätte die Verbindung der Kurvenpunkte seinerzeit auch durch die gestrichelte Linie erfolgen können.

Um uns auch zu überzeugen, daß der Verlauf der Kurven und die Absolutwerte der Ströme richtig wiedergegeben werden, berechnen wir die Abhängigkeit des Stromes von der Drahtzahl für die speziellen Werte $H = 12{,}5$ cm und $v = 50$ kV: der gemessene Maximalwert: 1,87 mA steht in bester Übereinstimmung mit dem berechneten 1,9 mA! Im übrigen sind die gemessenen und die berechneten Werte in Fig. 9 übereinander gezeichnet; die Übereinstimmung läßt demnach in der Tat nichts zu wünschen übrig. Die Kurve ist jedoch über den gemessenen Bereich hinaus und bis zum Verschwinden (Gleichung 37) des Stromes bei $n \doteq 29$ (etwa 2,7 cm Abstand) verlängert und der nach Gleichung (39) und (40) berechnete Stromwert für $n = 1$, nämlich $i_\infty = 0{,}34$ mA/m (α) fügt sich ungezwungen in den Anfangsverlauf der Kurve.

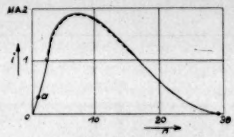

Fig. 9.

(Eingegangen 24. März 1933.)

Die relativistische Energieverteilung in Gasen.

Von P. E. Böhmer.

1. Verteilung der kinetischen Energie. Die Molekeln eines ruhenden Gases mögen sämtlich die Ruhmasse m_0 haben; dann besteht nach A. Busemann[1]) bei der Temperatur T für den Betrag P des Impulses die Verteilung

$$C\frac{d\zeta_1}{dP} = e^{-\frac{\sqrt{m_0^2c^4 + c^2P^2} - m_0c^2}{kT}} P^2; \qquad (1)$$

dabei ist der Verteilungsnenner C das Integral der rechten Seite über das ganze positive P-Gebiet. Auf Grund der Beziehung

$$c^2P^2 = E^2 + 2m_0c^2E \qquad (2)$$

läßt sich aus (1) die Verteilung $U(E)$ der kinetischen Energie E ermitteln; man erhält

$$\left.\begin{aligned} C_1U(E) &= C_1\frac{d\zeta_1}{dE} \\ &= E^{\frac{1}{2}}(2m_0c^2 + E)^{\frac{1}{2}}(m_0c^2 + E)e^{-\frac{E}{kT}} \end{aligned}\right| \qquad (3)$$

unter C_1 das von $E = 0$ bis ∞ erstrekte Integral der rechten Seite verstanden.

2. Geeichte Energieverteilung und ihre Momente. Führt man in die Beziehung (3) an Stelle von E das dimensionslose Verteilungsargument

$$\xi = \frac{E}{m_0c^2} \qquad (4)$$

ein, so hängt die entstehende Verteilung $V(\xi)$ nur noch von dem dimensionslosen Temperaturparameter

$$\tau = \frac{m_0c^2}{kT} \qquad (5)$$

ab; die Ausrechnung ergibt für die geeichte Energieverteilung $V(\xi)$ die Darstellung

$$K(\tau)V(\xi) = \xi^{\frac{1}{2}}(2+\xi)^{\frac{1}{2}}(1+\xi)e^{-\tau\xi} \qquad (6)$$

mit dem Verteilungsnenner

$$K(\tau) = \int_0^\infty \xi^{\frac{1}{2}}(2+\xi)^{\frac{1}{2}}(1+\xi)e^{-\tau\xi}d\xi. \qquad (7)$$

1) Physik. Zeitschr. **33**, 775, 1932. Herr Busemann hat mich auch bei Abfassung dieses Beitrags durch wertvollen Rat dankenswert unterstützt.

Durch m-malige Ableitung nach τ geht aus der letzten Gleichung

$$K^{(m)}(\tau) = (-1)^m\int_0^\infty \xi^{m+\frac{1}{2}}(2+\xi)^{\frac{1}{2}}(1+\xi)e^{-\tau\xi}d\xi \qquad (8)$$

hervor. Das Moment m-ter Ordnung ξ_m der Verteilung (6) wird durch

$$\xi_m = \int_0^\infty \xi^m V(\xi)\,d\xi, \quad [\xi_0 = 1], \qquad (9)$$

erklärt; der Vergleich mit (8) führt unmittelbar auf die Beziehung

$$\xi_m = (-1)^m\frac{K^{(m)}(\tau)}{K(\tau)}. \qquad (10)$$

Die Momente genügen einer linearen homogenen Differenzengleichung zweiter Ordnung.

Um das zu zeigen, leiten wir die Funktion

$$\left.\begin{aligned} f(\xi) &= \xi^{m+\frac{3}{2}}(2+\xi)^{\frac{3}{2}}(1+\xi)^2e^{-\tau\xi} \\ &= K(\tau)\xi^{m+1}(2+\xi)(1+\xi)V(\xi), \\ &[f(0) = f(\infty) = 0], \end{aligned}\right|$$

nach ξ ab; durch Integration des Ergebnisses

$$\left.\begin{aligned} -f'(\xi) = K(\tau)\big[&\tau\xi^3 + (3\tau - m - 5)\xi^2 \\ &+ (2\tau - 3m - 10)\xi \\ &- (2m+3)\big]\xi^m V(\xi) \end{aligned}\right|$$

über das positive ξ-Gebiet erwächst vermöge (10) die homogene lineare Differenzengleichung dritter Ordnung

$$\left.\begin{aligned} &\tau\xi_{m+3} + (3\tau - m - 5)\xi_{m+2} \\ &+ (2\tau - 3m - 10)\xi_{m+1} \\ &- (2m+3)\xi_m = 0. \end{aligned}\right| \qquad (11a)$$

Sie läßt sich einmal nach m integrieren. Ihr Produkt mit dem integrierenden Faktor $\tau + m + 1$ kann nämlich in der Gestalt geschrieben werden

$$\left.\begin{aligned} &\tau(\tau+m+1)\xi_{m+3} \\ &+ \big[(2\tau - m - 5)(\tau+m+1) + \tau\big]\xi_{m+2} \\ &- (2m+5)(\tau+m+2)\xi_{m+1} \\ &+ \tau(\tau+m)\xi_{m+2} \\ &+ \big[(2\tau - m - 4)(\tau+m) + \tau\big]\xi_{m+1} \\ &- (2m+3)(\tau+m+1)\xi_m = 0; \end{aligned}\right|$$

da die erste Hälfte aus der zweiten hervorgeht, wenn dort $m+1$ für m gesetzt wird, ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} &\tau(\tau+m)\xi_{m+2} \\ &+ \big[(2\tau - m - 4)(\tau+m) + \tau\big]\xi_{m+1} \\ &- (2m+3)(\tau+m+1)\xi_m = (-1)^m c(\tau), \end{aligned}\right| \qquad (11b)$$

wo $c(\tau)$ durch die Gleichung

$$\tau^2\xi_2 + (2\tau^2 - 3\tau)\xi_1 - 3(\tau+1)\xi_0 = c(\tau) \quad (11c)$$

erklärt ist. Der Wert von $c(\tau)$ bleibt hier unbekannt; wir werden im folgenden zeigen, daß er Null ist.

3. Verteilung der Gesamtenergie. Die Substitution

$$\xi = u - 1, \quad (12)$$

die den Verteilungsnenner (7) in den Ausdruck

$$K(\tau) = e^{\tau}\int_1^{\infty}\sqrt{u^2-1}\,u e^{-\tau u}du \quad (13)$$

überführt, bedeutet physikalisch die Einführung der Gesamtenergie E_0 an Stelle der kinetischen Energie E in das Verteilungsargument; da es sich hierbei nur um eine Verlagerung des Argumentursprunges handelt, bleiben das geometrische Bild und die inneren Eigenschaften der Verteilung erhalten.

Der Ausdruck (13) läßt sich auf die einfachere Funktion

$$F(\tau) = \int_1^{\infty}\frac{1}{\sqrt{u^2-1}}e^{-\tau u}du \quad (14)$$

zurückführen; man bestätigt durch Ausrechnung die Gleichung

$$F'(\tau) - F(\tau) = e^{-\tau}K(\tau). \quad (15)$$

$F(\tau)$ erfüllt eine homogene lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung. Leitet man nämlich

$$g(u) = \sqrt{u^2-1}\,e^{-\tau u}, \quad [g(1) = g(\infty) = 0],$$

nach u ab, und integriert das Ergebnis

$$-g'(u) = \frac{\tau}{\sqrt{u^2-1}}\left(u^2 - \frac{u}{\tau} - 1\right)e^{-\tau u}$$

von 1 bis ∞, so erhält man

$$F''(\tau) + \frac{1}{\tau}F'(\tau) - F(\tau) = 0. \quad (16)$$

Hierdurch entspringt aus (15) die neue Darstellung

$$K(\tau) = \frac{\tau F(\tau) - 2F'(\tau)}{\tau^2}e^{\tau}; \quad (17)$$

durch wiederholte Ableitung dieser Gleichung nach τ und jedesmalige Anwendung von (16) gelangt man zu der allgemeinen Beziehung

$$(-1)^n K^{(n)}(\tau) = (\tau p_n F - q_n F')\tau^{-n-2}e^{\tau}, \quad (17,n)$$

wo p_n und q_n Polynome n-ten bzw. $(n+1)$-ten Grades in τ sind. Der Beweis hierfür wird mit Benutzung der Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} p_{n+1} &= (n+1-\tau)p_n - \tau p_n' + q_n, \\ q_{n+1} &= (n+3-\tau)q_n - \tau q_n' + \tau^2 p_n \end{aligned}\right\}$$

durch vollständige Induktion geführt. Über die Polynome der niedrigsten Ordnungen, soweit wir sie hier benötigen, gibt die folgende Übersicht Aufschluß:

n	p_n	q_n
0	1	2
1	$3-\tau$	$6-2\tau+\tau^2$
2	$12-6\tau+2\tau^2$	$24-12\tau+7\tau^2-2\tau^3$

Aus den drei Gleichungen $(17,m)$, $(17,m+1)$ und $(17,m+2)$ gewinnt man durch Elimination von F und F' eine lineare homogene Beziehung zwischen drei benachbarten Ableitungen von K; die Division durch K verwandelt diese Beziehung in eine solche zwischen den Momenten ξ_m, ξ_{m+1} und ξ_{m+2}. Für $m=0$ läßt sich diese Beziehung durch Heranziehung der vorstehenden Übersicht ausrechnen mit dem Ergebnisse

$$\tau^2\xi_2 + (2\tau^2-3\tau)\xi_1 - 3(\tau+1)\xi_0 = 0; \quad (11c^*)$$

der Vergleich mit (11c) lehrt, daß $c(\tau) = 0$ ist. Damit ist der obige Satz über die Momente vollständig bewiesen. Da aus (17; 0,1) die Darstellung

$$\xi_1 = -\frac{K'}{K} = \frac{\tau(3-\tau)F - (6-2\tau+\tau^2)F'}{\tau(\tau F - 2F')} \quad (17^*)$$

fließt, sind sämtliche Momente linear gebrochene Funktionen des Quotienten $F':F$.

Wegen der Beziehung (12) ist das Moment u_m der geeichten Verteilung der Gesamtenergie durch den Ausdruck

$$u_m = \sum_{r=0}^{m}\binom{m}{r}\xi_r \quad (18)$$

gegeben; die in 2. und 3. bezüglich der ξ_m gemachten formalen Aussagen gelten daher ohne Einschränkung für die u_m.

4. Erweiterung der Ergebnisse. Physikalisch bedeutungsvoller als die behandelten Verteilungen erscheint die Verteilung $W(\eta)$ nach dem Argumente

$$\eta = \frac{E}{kT} = \tau\xi. \quad (19)$$

Führen wir zu ihrer Herleitung in die rechte

Seite von (7) die Integrationsveränderliche η ein, so erhalten wir

$$K(\tau) = \tau^{-3} \int_0^\infty \eta^{\frac{1}{2}} (\eta + 2\tau)^{\frac{1}{2}} (\eta + \tau) e^{-\eta} d\eta ; \quad (20)$$

die gesuchte Verteilung ist daher durch

$$\tau^3 K(\tau) W(\eta) = \eta^{\frac{1}{2}} (\eta + 2\tau)^{\frac{1}{2}} (\eta + \tau) e^{-\eta} \quad (21a)$$

oder

$$\tau^{\frac{3}{2}} 2^{-\frac{1}{2}} K(\tau) W(\eta) = \eta^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{\eta}{2\tau}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{\eta}{\tau}\right) e^{-\eta} \quad (21b)$$

bestimmt.

Für $\tau = 0$ geht die rechte Seite von (21a) in $\eta^2 e^{-\eta}$ über; also ist

$$\lim_{\tau=0} \tau^3 K(\tau) = \int_0^\infty \eta^2 e^{-\eta} d\eta = 2 .$$

Die Verteilung $W(\eta)$ strebt somit bei unbeschränkt wachsender Temperatur der oberen Grenzverteilung

$$\overline{W}(\eta) = \frac{1}{2} \eta^2 e^{-\eta}, \quad [\tau = 0] \quad (22a)$$

zu. Für $\tau = \infty$ hingegen verwandelt sich die rechte Seite von (21b) in $\eta^{\frac{1}{2}} e^{-\eta}$; da hier

$$\lim_{\tau=\infty} \tau^{\frac{3}{2}} 2^{-\frac{1}{2}} K(\tau) = \int_0^\infty \eta^{\frac{1}{2}} e^{-\eta} d\eta = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}$$

gilt, tritt für unbeschränkt abnehmende Temperatur die untere Grenzverteilung

$$\underline{W}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \eta^{\frac{1}{2}} e^{-\eta}, \quad [\tau = \infty] \quad (22b)$$

auf; sie stimmt mit der Maxwell-Boltzmannschen überein.

Die Momente η_m stehen mit den Momenten ξ_m in der einfachen Beziehung

$$\eta_m = \tau^m \xi_m . \quad (23)$$

Für den Argumentschwerpunkt η_1 erhält man durch Heranziehung von (17*) die Darstellung

$$\eta_1 = 3 - \tau - \frac{\tau^2 F'}{\tau F - 2F'} . \quad (24)$$

Einen brauchbaren Näherungswert bildet der Ausdruck

$$\eta_1^* = 3 - \frac{\tau(3\tau + 2)}{2(\tau + 1)^2} = \frac{3}{2} - \frac{4\tau + 3}{2(\tau + 1)^2} ; \quad (24^*)$$

er teilt mit dem genauen Werte (24) den monotonen Verlauf im Argumentbereiche und die Grenzwerte

$$\overline{\eta}_1 = 3 , \quad \underline{\eta}_1 = \frac{3}{2} ,$$

die bereits A. Busemann a. a. O. durch Grenzübergang aus der Impulsverteilung gewonnen hat.

Die Übertragung der bisherigen Ergebnisse auf die Verteilung nach dem Argumente $E_0 : kT$ liegt offen zu Tage.

5. Integration durch Zylinderfunktionen. Aus der Differentialgleichung (16) liest man ab, daß $F(\tau)$ eine Zylinderfunktion vom Argumente τi und vom Zeiger Null ist. Bedeutet $J_\mu(z)$ die Besselsche Funktion, und wird die Neumannsche Funktion $Y_\mu(z)$ durch die Gleichung

$$\sin \mu\pi \, Y_\mu(z) = \cos \mu\pi \, J_\mu(z) - J_{-\mu}(z)$$

erklärt, dann stellt der Ausdruck

$$H_\mu(z) = J_\mu(z) + Y_\mu(z) i$$

eine Hankelsche Zylinderfunktion dar. Für die Hankelsche Funktion vom Zeiger Null ist die Integralformel

$$\frac{\pi i}{2} H_0(\tau i) = \int_1^\infty \frac{1}{\sqrt{u^2 - 1}} e^{-\tau u} du \quad (25)$$

bekannt; daraus ergeben sich die Darstellungen

$$F(\tau) = \frac{\pi i}{2} H_0(\tau i) , \quad F'(\tau) = \frac{\pi}{2} H_1(\tau i) . \quad (26)$$

Zahlwerte dieser beiden Funktionen findet man bei E. Jahnke und F. Emde, Funktionentafeln S. 135 f.

Eine Potenzentwicklung der Größen $K^{(m)}(\tau)$ und der Momente ξ_m, u_m, η_m nach τ oder τ^{-1} ist nicht möglich, weil $\tau = 0$ und ∞ logarithmische Verzweigungsstellen von $F(\tau)$ sind.

Zusammenfassung. Verteilungsnenner und Momente der relativistischen Energieverteilung in idealen Gasen lassen sich durch die Hankelschen Zylinderfunktionen vom Zeiger Null und Eins rational darstellen; es ist dabei gleichgültig, ob man die kinetische oder die Gesamtenergie zugrundelegt, und ob man die Energie auf das Einheitsmaß $m_0 c^2$ oder kT bezieht. In jedem dieser Fälle hängt die Verteilung von dem einzigen Parameter $\tau = m_0 c^2 : kT$ ab. Das Argument der auftretenden Zylinderfunktionen ist $\tau \sqrt{-1}$.

(Eingegangen 10. März 1933.)

Über die Abhängigkeit der Elektronenstrahl-Konzentration von der Gasart[1]).

Von E. F. Richter.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Für das Entstehen von Fadenstrahlen (gaskonzentrierten Elektronenstrahlen konstanten Querschnitts) sind neben den Anfangsbedingungen der Elektronenbewegung, die durch die Art und Stärke des Beschleunigungsfeldes bestimmt sind, noch Gasart, Gasdruck und Strahlstrom von bestimmendem Einfluß. In vorliegender Arbeit soll der Einfluß der Gasart untersucht werden.

Versuchsanordnung.

Als Innenaufbau der Elektronenstrahl-Meßröhre wurde die Anordnung Fig. 1 verwandt, die während der Entwicklung der AEG-Oszillographenröhre[2]) zeitweise benutzt worden war. Die Elektronen, die durch eine indirekt geheizte Oxydkathode K geliefert werden, durchlaufen zunächst eine Vorbeschleunigungsblende B und treten dann durch die Anode A, die durch einen engen Zylinder (1 mm Innendurchmesser bei 8 mm Länge) verlängert ist, in ein kugelförmiges Glasgefäß von 14 cm Durchmesser, wo sie je nach den gewählten Versuchsbedingungen ein diffuses Bündel, einen Knoten- oder einen Fadenstrahl bilden.

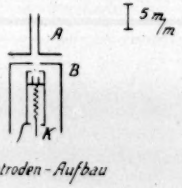

Fig. 1.

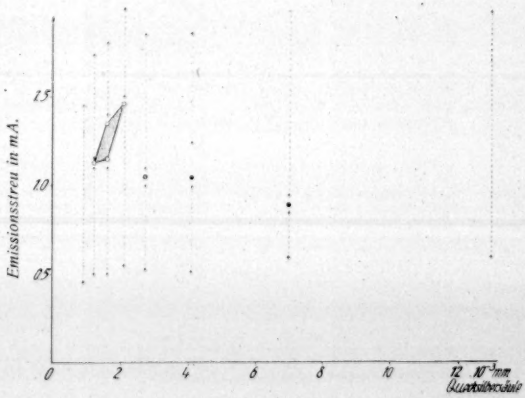

Fig. 2. Gasdruck. Existenzdiagramm (Emissions-Druck-Diagramm) in Stickstoff.

Meßmethode.

Um die Bedeutung der Gasart für die Konzentration kennenzulernen, wird man in den verschiedenen Gasen einen gleichartigen, durch möglichst charakteristische Eigenschaften ausgezeichneten Strahl herzustellen suchen. Gelingt es dabei, die Änderung der konzentrierenden Kräfte beim Übergang von einem Gas zum anderen allein durch die Änderung eines anderen Parameters, z. B. des Druckes, rückgängig zu machen, d. h. bleiben alle übrigen Bedingungen ungeändert, so ist damit die Aufgabe gelöst. Infolge der engen Kopplung des Elektronenstrahles mit Gasentladungsvorgängen im Beschleunigungssystem wird eine Druckänderung im allgemeinen jedoch auch Änderungen in dem Strahlstrom und in den Anfangsbedingungen der einzelnen Elektronenbahnen bedingen, so daß sich unter Umständen nach dem Gaswechsel ein dem ursprünglichen ähnlicher Strahl überhaupt nicht mehr durch Druckvariation allein herstellen läßt.

Um derartige unbeabsichtigte Änderungen der Entladungsbedingungen nach Möglichkeit zu kompensieren, wurde folgendermaßen vorgegangen: Es wurde nach Gaswechsel außer der Druckvariation auch eine Variation des Anodenstroms vorgenommen und zwar durch Änderung des Potentials an der Blende B. Dabei wurde vermutet, daß sich auf diese Weise bei bestimmtem Druck und bestimmtem Blendenpotential der gleiche Zustand wie im ersten Gas tatsächlich wiederherstellen läßt.

Ein Beispiel möge dieses Vorgehen erläutern. In Fig. 2 ist das Existenzdiagramm eines Stickstoffstrahles bei 350 Volt Anodenspannung und 1,2 Amp. Heizstrom wiedergegeben. Als Abszisse ist der gewählte Druck, als Ordinate der Anodenstrom gewählt. Im Diagramm sind alle Meßstellen mit Kreuzen bezeichnet, an denen überhaupt keine Bildung gaskonzentrierter Strahlen

1) Ursprünglich als Vortrag für den 8. Physikertag in Bad Nauheim angemeldet (Abriß s. Tagungsprogramm).

2) G. Dobke, Zeitschr. f. techn. Phys. **13**, 432, 1932.

zu beobachten war. Wurde ein Knotenstrahl beobachtet, so wurde ein voller Kreis, wurde ein Fadenstrahl[1]) beobachtet, ein leerer Kreis eingetragen. Das Diagramm zeigt, daß nur in dem engen schraffierten Druckbereich zwischen 1,2 und $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ mm Quecksilbersäule Fadenstrahlen zu beobachten waren.

Greifen wir aus den verschiedenen möglichen Strahlen, die durch ihren Durchmesser, durch die Stärke der Konzentration usw. definiert sind, irgendeinen heraus, der bei Stickstoff auftrat. Dann werden wir mit großer Wahrscheinlichkeit vermuten können, daß ein ähnlicher Strahl auch bei Helium oder Neon auftritt und daß ihm ein Punkt im Existenzdiagramm dieser Gase entspricht, auch wenn wir nicht wissen, bei welchem Druck er nun wirklich auftritt. Es genügt bei der Enge der Fadenstrahlbereiche der einzelnen Gase, diese Annahme, daß korrespondierende Punkte in den einzelnen Diagrammen überhaupt vorhanden sind, zu machen und mit der gesamten Breite der Druckbereiche weiterzurechnen. Zweifellos ist dieses Verfahren nicht restlos befriedigend, doch rechtfertigen die vernünftigen Resultate das Vorgehen.

Resultate.

Die mit der eingangs beschriebenen Anordnung und in der geschilderten Art durchgeführten Versuche wurden bei 350 Volt Anodenspannung und einem konstanten Kathodenheizstrom von 1,25 Amp. vorgenommen. Wie die Tabelle zeigt, fallen die Fadenstrahl-Druckbereiche p^* ihrer Drucklage nach von *He* zu *Xe* um zwei Größenordnungen ab, scheinbar nach dem Molekulargewicht geordnet.

Gasart	Mol.-Gewicht	p^* in μ *Hg*
H_2	2,016	8—10
He	4,00	19—20
Ne	20,2	4,6—5,4
N_2	28,016	0,8—1,6
Ar	39,88	0,9—1,1
Kr	82,92	0,8—0,9
X	130,2	0,25—0,3

Wenn wir jedoch zur genaueren Auswertung die Lage dieser Druckbereiche — wir können wegen ihrer Schmalheit einfach von einzelnen Drucken p^* sprechen — über dem Molekulargewicht auftragen, so erhalten wir keineswegs eine monotone Abhängigkeit. Um zu einer solchen zwischen p^* und einer Molekularkonstanten zu kommen, erinnern wir uns daran, daß nach den Anschauungen über den Mechanismus der Gaskonzentration die Zahl der gebildeten positiven Ionen für die konzentrierenden Kräfte maßgeblich sein soll. Tragen wir also probeweise unsere p^*-Werte über den Ionisationswahrscheinlichkeiten („efficiencies of ionization ε"), wie sie von Tate und Smith[1]) bestimmt wurden, für die angewandte Elektronengeschwindigkeit auf[2]), so erhalten wir die in Fig. 3 wiedergegebene Abhängigkeit. Die Funktion fällt, wie es erwartet

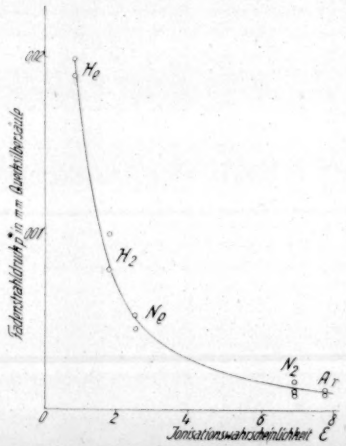

Fig. 3. Fadenstrahldruckbereiche und Ionisationswahrscheinlichkeiten.

wurde, vom Helium zum Argon monoton ab, wobei die sich ergebende Kurve einen hyperbelartigen Verlauf zeigt. Wir können dieses Ergebnis dahin zusammenfassen: Je kleiner die Ionisationswahrscheinlichkeit in einem Gase ist, desto höher muß der Gasdruck gewählt werden, wenn ein Fadenstrahl zustande kommen soll.

Zusammenfassung: Es wurden Elektronenstrahlen in verschiedenen Gasen untersucht. Die Lage der Druckbereiche, in denen ein Fadenstrahl auftritt, verschiebt sich beim Übergang von Helium zu Xenon von 10^{-1} bis 10^{-3} mm *Hg*-Säule. Die Ergebnisse werden mit den von Tate und Smith gemessenen Ionisationswahrscheinlichkeiten in Zusammenhang gebracht.

1) Als Fadenstrahlen wurden nur diejenigen Elektronenstrahlen angesehen, die nach Ablenkung durch ein relativ kräftiges, inhomogenes Magnetfeld nicht diffus wurden, sondern ihren ursprünglichen geringen Strahlquerschnitt beibehielten. Durch diese Prüfung konnte der Bereich der Fadenstrahlen sehr eng eingegrenzt werden, wie es für unsere Messungen wünschenswert war.

1) J. T. Tate u. P. T. Smith, Phys. Rev. **39**, 270, 1932; P. T. Smith, Phys. Rev. **36**, 1293, 1930.

2) Für *Kr* und *Xe* sind die Ionisationswahrscheinlichkeiten nicht bestimmt worden.

(Eingegangen 29. März 1933.)

Ein Beispiel vollständiger Analogie zwischen elektrischer und mechanischer Schwingung.

Von Carl Ramsauer.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Bei der Einführung der elektrischen Grundbegriffe wird häufig der Versuch gemacht, diese Begriffe dem Hörer zunächst durch mechanische Analogien näherzubringen. Man kann dieses Bestreben von vornherein ablehnen mit der Begründung, daß diese Analogien sich immer nur auf kleinere Teilgebiete beziehen und daß sie bei weiterer Ausgestaltung zu umständlich werden, man kann aber auch den Wert der Anschaulichkeit so hoch einschätzen, daß man diese Mängel mit in Kauf nimmt. Jedenfalls sollte man dann aber das mechanische Beispiel so wählen, daß die Analogie innerhalb des betreffenden Einzelproblems konsequent durchgeführt werden kann. Im folgenden soll gezeigt werden, welche Mängel in dieser Beziehung die meist als Analogien zur elektrischen Schwingung benutzten mechanischen Beispiele zeigen, und wie der mechanische Schwingungsvorgang gestaltet werden muß, um obiger Forderung gerecht zu werden. Ob dabei das mechanische Analogon noch einfach genug bleibt, um seinen pädagogischen Zweck zu erfüllen, soll zunächst außer Betracht bleiben.

Gegeben sei ein elektrisches Schwingungssystem, bestehend aus zwei Kugeln mit den Einzelkapazitäten C, die durch eine Leitung vom Widerstande W und von der Selbstinduktion L verbunden sind (Fig. 1). E sei die Spannung, Q die Elektrizitätsmenge, J der Strom; die gegenseitige Kapazität wird vernachlässigt.

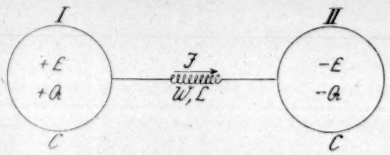

Fig. 1. Elektrische Schwingung.

Die Schwingungsgleichung dieses Systems, wie sie sich aus der Gleichung

$$2E - L\frac{dJ}{dt} = JW \qquad (1)$$

auf Grund der Beziehungen $J = -\frac{dQ}{dt}$ und $Q = C \cdot E$ ergibt, lautet dann:

$$\frac{d^2E}{dt^2} = -\frac{2E}{L \cdot C} - \frac{W}{L} \cdot \frac{dE}{dt}. \qquad (2)$$

Man pflegt dem Anfänger das Wesen dieser Gleichung näher zu bringen, indem man sie in Parallele zur Pendelgleichung bringt (Fig. 2a):

$$\frac{d^2s}{dt^2} = -\frac{s}{l/g} - \frac{R}{m}\frac{ds}{dt}. \qquad (3)$$

Man erhält so neben der Schwingungsdauer die Analogie von W mit R einerseits und von L mit m andererseits, eine höchst wichtige Analogie, da sie das energieverzehrende Wesen von W und das energieaufspeichernde Wesen von L erkennen läßt. Der Vergleich der beiden Formeln bleibt aber insofern unbefriedigend, als sich für die Kapazität C kein mechanisches Analogon findet und als infolgedessen l/g in elektrischem Sinne unverständlich bleibt.

Fig. 2a. Pendelschwingung.
R = Reibungsfaktor.

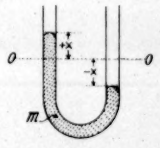

Fig. 2b. Flüssigkeitsschwingung.
q = Querschnitt
σ = Dichte
R = Reibungsfaktor.

Man pflegt noch ein zweites mechanisches Beispiel für den Vergleich heranzuziehen, nämlich die Schwingung einer Flüssigkeitssäule in einem kommunizierenden Rohr, in dem Gefühl, daß dieses mechanische System dem obigen elektrischen System näher verwandt ist, weil es sich ebenfalls um eine Strömung handelt und weil man vielleicht auf die Analogie zwischen einer Volumen- oder Flächengröße dieses Systems mit der elektrischen Kapazität hoffen könnte. Die Schwingungsgleichung lautet (Fig. 2b):

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{2x}{m/q\sigma g} - \frac{R}{m}\frac{dx}{dt}. \qquad (4)$$

Die Analogie von W mit R und von L mit m bleibt bestehen, die mechanische Bedeutung von C ist aber noch komplizierter geworden als bei der Pendelgleichung.

Der innere Grund, daß diese beiden mechanischen Schwingungssysteme kein wirkliches Analogon zur elektrischen Schwingung geben, liegt in folgendem. Bei der mechanischen Schwingung spielt die Pendelkugel bzw. die Flüssigkeitsmasse eine doppelte Rolle: sie entspricht der hin und her flutenden Elektrizitätsmenge

und dient gleichzeitig zur Aufspeicherung der Energie in kinetischer Form, während bei der Elektrizitätsbewegung die Energie durch ein fremdes, mit dem Strom gekoppeltes Organ, nämlich durch das magnetische Feld, erfolgt[1]).

Man kann daher hoffen, zu einem besseren mechanischen Analogon zu gelangen, wenn man die Energieaufspeicherung nicht an die direkt hin und her gehenden Massen bindet, sondern wenn man ein neues, fremdes Organ einführt, welches die Energieaufspeicherung übernimmt. Diese Überlegung führt zu folgender Gedankenkonstruktion (Fig. 3):

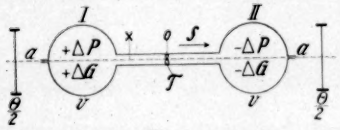

Fig. 3.
Mechanische, der elektrischen analoge Schwingung.

Zwei gleiche Hohlkugeln I und II sind durch ein Rohr vom Querschnitt 1 cm² miteinander verbunden. Das Volumen jeder Kugel, gerechnet bis zur Mitte des Verbindungsrohres o, beträgt V. Das ganze System ist mit so viel Luft gefüllt, daß der Druck nach Ausgleich aller Druckunterschiede im ganzen System 1 at beträgt. In der Mitte des Verbindungsrohres befindet sich eine kleine Turbine T, deren Achse aa das ganze System durchsetzt und an jedem Ende ein Schwungrad vom Trägheitsmoment $\Theta/2$ trägt. Der Anfangszustand des Systems ist in der Figur dargestellt. ΔP ist der Druckunterschied gegen 1 at, gemessen in at, ΔG ist der Überschuß bzw. Unterschuß der Luftmenge in I und II gegenüber der Normalmenge von I und II bei 1 at, gemessen in cm³ bei 1 at. V ist groß gegen das Volumen des Verbindungsrohres, ΔP und ΔG sind klein gegenüber den Gleichgewichtswerten des Druckes und der Luftmenge in I und II[2]). R ist der Reibungsfaktor.

Der Schwingungsvorgang ist folgender. Die Luft strömt zunächst von I nach II, bis der Druck in beiden Kugeln gleich groß geworden ist, und setzt hierbei die Turbine mit dem gesamten Trägheitsmoment Θ in entsprechende Drehung. Diese Energieaufspeicherung in den Schwungrädern treibt die Luft auch nach Erreichung des Druckgleichgewichtes weiter von I nach II, bis, abgesehen von Reibungsverlusten, I auf $-\Delta P$ und II auf $+\Delta P$ gekommen ist. Das ist die erste Halbschwingung, der sich dann die weiteren Halbschwingungen in entsprechender Weise anschließen.

Die Lage und den Bewegungszustand der Luftmassen wollen wir durch die Lage und den Bewegungszustand derjenigen Trennfläche darstellen, welche in jedem Augenblick die Luftmasse des ganzen Systems in zwei gleiche Mengen hälften teilt. Diese gedachte Fläche befindet sich bei völligem Druckausgleich in der Mitte des Verbindungsrohres bei o, bei dem Druck- und dem Mengenunterschied $+\Delta P$ und $+\Delta G$ für I in x. Die Beziehung von x und ΔP ergibt sich leicht mit Rücksicht auf die obigen Festsetzungen nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz:

$$V \cdot 1 = (V - x)(1 + \Delta P); \quad x = V \cdot \Delta P.$$

Endlich nehmen wir zur Vereinfachung der Rechnung an, daß die Turbine so konstruiert ist, daß die Schaufeln ohne Schlupf arbeiten, und daß die Umfangsgeschwindigkeit der Schwungräder im Abstand 1 cm von der Achse gleich der Strömungsgeschwindigkeit der Luft im Verbindungsrohr[1]) ist.

Wir erhalten jetzt folgende Schwingungsgleichung:

$$\Theta \frac{d^2x}{dt^2} = -2\Delta P - R\frac{dx}{dt} \qquad (5)$$

oder nach der Beziehung $x = V \cdot \Delta P$

$$\frac{d^2\Delta P}{dt^2} = -\frac{2\Delta P}{\Theta V} - \frac{R}{\Theta} \cdot \frac{d\Delta P}{dt}. \qquad (6)$$

Wir haben jetzt also völlige Analogie zwischen den Größen

$$\Delta P \sim E$$
$$\Delta G \sim Q$$
$$V \sim C$$
$$\Theta \sim L$$
$$R \sim W.$$

1) Daß das magnetische Feld letzten Endes in energetischer Beziehung nichts anderes ist wie die kinetische Energie der Elektronen, spielt in derartigen Modellüberlegungen keine Rolle.

2) Diese Vorschriften über den Wert und die Messung der einzelnen Größen haben zum Teil den Nachteil, einer strengen Durchführung des Maßsystems zu widersprechen, bringen aber den hier wichtigeren Vorteil, den Buchstabengleichungen eine stark vereinfachte Form zu geben.

1) Will man sich auf den Standpunkt stellen, daß letzteres technisch nicht erreichbar ist, so muß man Θ noch durch r^2 dividieren, wenn r denjenigen Abstand bedeutet, wo die Umfangsgeschwindigkeit gleich der Strömungsgeschwindigkeit wird. — Nimmt man an der ganzen Turbinenkonstruktion aus diesen und anderen Gründen Anstoß, so könnte man sich auch einen Bewegungsmechanismus in Anlehnung an das Prinzip der bekannten Gaedeschen Kapselpumpe denken, bei welchem die Bewegung des Luftstromes und des Schwungrades fester gekoppelt sind.

Wie weit diese Analogie tatsächlich geht, erkennt man am besten durch eine leichte Umformung der Gleichung (6). Wir führen die Strömungsgeschwindigkeit S der Luft im Verbindungsrohr ein, wobei $\Delta G = x \cdot 1\ \mathrm{cm}^2$ zu setzen ist, und erhalten leicht die Beziehungen:

$$S = -\frac{d\Delta G}{dt} = -\frac{dx}{dt} = -V\frac{d\Delta P}{dt};$$

$$\frac{d\Delta P}{dt} = -\frac{S}{V}; \qquad \frac{d^2\Delta P}{dt^2} = -\frac{1}{V}\cdot\frac{dS}{dt}.$$

Wir gelangen so zu der mechanischen Gleichung:

$$2\Delta P - \Theta\frac{dS}{dt} = S \cdot R. \qquad (7)$$

Dies entspricht in jeder Beziehung der bereits oben benutzten Fundamentalgleichung aller induktiven Vorgänge:

$$2E - L\frac{dJ}{dt} = J \cdot W. \qquad (8)$$

Die gewünschte Analogie zwischen den elektrischen und den mechanischen Begriffen ist also tatsächlich erreicht, es muß aber dahingestellt bleiben, ob das mechanische Modell einfach genug ist, um die Durchführung der obigen Rechnungen pädagogisch zu lohnen. Diesen Bedenken gegenüber behält das mechanische Analogon aber auch dann seinen eigentlichen Wert, wenn man auf die genaue Definition der einzelnen Größen sowie auf die Durchführung der Rechnung verzichtet. Denn man kann auch so die Analogie zwischen allen elektrischen und mechanischen Begriffen herausarbeiten und dem Anfänger von vornherein die tiefere energetische Bedeutung des Begriffs der Selbstinduktion näherbringen.

(Eingegangen 19. April 1933.)

Die elektrischen Momente von NO_2 und N_2O_4.

Von C. T. Zahn[1]).

Im folgenden sollen Werte für die Dielektrizitätskonstante der Gleichgewichtsmischung $NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$ wiedergegeben, und eine Analyse dieser Daten in bezug auf das elektrische Moment der beiden betreffenden Molekülarten ausgeführt werden. Der Bereich der Beobachtungen umfaßt ein Druckintervall von ungefähr einer Atmosphäre und ein Temperaturintervall von 100° C[2]). In Tabelle I finden sich die Daten für die zwei Drucke 30 und 60 cm Hg. Die elektrische Polarisation des Gasgemisches wird mit P bezeichnet, und die angegebenen Werte beziehen sich auf die Anzahl der Moleküle pro ccm im normalen Gaszustand. Nach der Debyeschen Dipoltheorie, bei Berücksichtigung des Mischungsgesetzes ist

$$P = n_1\left(A_1 + \frac{B_1}{T}\right) + n_2\left(A_2 + \frac{B_2}{T}\right).$$

Zur Berechnung der Polarisation aus den Dielektrizitätskonstanten wurde das ideale Gasgesetz angenommen, da genauere Daten fehlen. Durch diese Annahme sind höchstens Fehler von der Größenordnung von einem Prozent zu erwarten.

Tabelle I.
Dielektrizitätskonstanten.

p cm Hg	$(\varepsilon-1)\times 10^6$	$P\times 10^6$	PT
	$T = 296{,}51°$ K.		
30	853	2346	0,696
60	1781	2449	0,726
	$T = 320{,}85°$ K.		
30	629	1872	0,600
60	1340	1994	0,640
	$T = 359{,}48°$ K.		
30	437	1457	0,524
60	896	1494	0,537
	$T = 397{,}42°$ K.		
30	358	1321	0,525
60	728	1341	0,533

Während die Tabelle I nur Daten für zwei Druckwerte zeigt, sind tatsächlich Beobachtungen über das ganze Druckintervall von einer Atmosphäre gemacht worden. Mittels Konzentrationskurven wurde nun versucht, die einzelnen Polarisationen der beiden Molekülarten für jede Temperatur zu bestimmen, analog wie im Falle binärer Lösungen. Mit Hilfe der Bodensteinschen Daten[1]) für die Gleichgewichtskonstante dieses Gasgemisches wurde die Konzentration der beiden einzelnen Molekülarten berechnet. Eine genaue Analyse hat sich leider als unmöglich erwiesen, wahrscheinlich wegen des beschränkten Konzentrationsintervalls der Beobachtungen zusammen mit der ungenügenden Genauigkeit der gemessenen Polarisationen und der Bodensteinschen Konzentrationen.

Eine weniger genaue Analyse konnte aber auf folgende Weise ausgeführt werden. Die Werte für die optischen Konstanten A_1 und A_2 wurden den Cuthbertsonschen Refraktionsdaten[2]) entnommen:

$$A_1 = 0{,}001020,$$

$$A_2 = 0{,}002240.$$

1) International Research Fellow, z. Z. am Physikalischen Institut der Universität Leipzig.

2) Um chemische Schwierigkeiten zu vermeiden, wurden Hähne mit P_2O_5 und ein Manometer mit H_2SO_4 verwandt. Im übrigen war das experimentelle Verfahren das gleiche wie bei früheren Untersuchungen des Autors.

1) M. Bodenstein, Zeitschr. f. phys. Chem. **100**, 68, 1922.

2) C. und M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. (A) **89**, 361, 1913.

Diese Werte zusammen mit den Bodensteinschen Daten dienten zur Berechnung eines mittleren Wertes der Konstante B für jeden beobachteten Zustand der Gasmischung. Tabelle II zeigt die interpolierten Gleichgewichtskonstanten für die vier beobachteten Temperaturen, Tabelle III die daraus berechneten Konzentrationen, sowie das mittlere B.

Tabelle II.

Gleichgewichtskonstanten nach Bodenstein.

$T°K$	K
296,51	0,1244
320,85	0,7413
359,48	7,178
397,42	43,35

Tabelle III.

$$\overline{B} = n_1 B_1 + n_2 B_2 = n_1 (B_1 - B_2) + B_2.$$

T	$(NO_2)\,n_1$	$(N_2O_4)\,n_2$	PT	$\overline{B}$
		(*a*) $p = 60$ cm *Hg*.		
296,51	0,326	0,674	0,726	0,18
320,85	0,608	0,392	0,640	$0,15_9$
359,48	0,908	0,092	0,537	0,13
397,42	0,982	0,018	0,533	0,12
		(*b*) $p = 30$ cm *Hg*.		
296,51	0,426	0,574	0,696	$0,18_6$
320,85	0,722	0,278	0,600	$0,16_4$
359,48	0,950	0,050	0,524	$0,13_6$
397,42	0,991	0,009	0,525	$0,11_5$

Tabelle III zeigt, daß die berechneten Werte der Konstante $\overline{B}$ mit abnehmender Konzentration der N_2O_4-Moleküle abnehmen. Dieses Resultat deutet also darauf hin, daß das Moment des N_2O_4-Moleküls größer ist als das des NO_2. Ferner sollten diese $\overline{B}$-Werte theoretisch linear mit irgendeiner der beiden Konzentrationen n_1, n_2 variieren. Eine graphische Darstellung dieser acht $\overline{B}$-Werte zeigt innerhalb der Fehlergrenzen tatsächlich einen solchen linearen Verlauf, und ergibt die in Tabelle IV wiedergegebenen Werte für die einzelnen Konstanten B_1, B_2 und die entsprechenden Dipolmomente.

Tabelle IV.

Berechnete Momente.

(NO_2)	$B_1 = 0,12_5$	$\mu_1 = 0,3_9 \times 10^{-18}$ e. s. E.
(N_2O_4)	$B_2 = 0,25$	$\mu_2 = 0,5_5 \times 10^{-18}$ e. s. E.

Um eine obere Grenze für die berechneten Momente μ_1, μ_2 zu gewinnen, wurden die oben erwähnten Cuthbertsonschen Werte A_1, A_2 angenommen, ohne den häufig gebrauchten Zusatz von 10 oder 15 Proz. als abgeschätzten Wert für die Atompolarisation. Die Hauptfehlerquelle dieser Berechnungen entsteht vielleicht aus dieser Annahme der A-Werte. Die Empfindlichkeit der Berechnungen in bezug auf letztere möge durch eine neue Berechnung mit einem zehnprozentigen Zusatz gezeigt werden. Die resultierenden Werte sind

$$\mu_1 = 0,3_9 \quad \text{und} \quad \mu_2 = 0,4_7 \times 10^{-18}.$$

Auf Grund dieser Daten und Berechnungen scheint es höchst wahrscheinlich, daß beide Moleküle, sowohl NO_2, wie auch N_2O_4 beobachtbare Dipolmomente besitzen, und ferner, daß das N_2O_4-Moment größer ist als das NO_2-Moment. Die gegebenen Werte $0,3_9$ und $0,5_5 \times 10^{-18}$ können wenigstens als obere Grenzen angesehen werden. Nach den allgemeinen Erfahrungen bei solchen Messungen ist aber nicht zu erwarten, daß der Fehler dieser Momentwerte größer ist als $0,1 \times 10^{-18}$.

(Eingegangen 22. April 1933.)

Die Suszeptibilitäten paramagnetischer Lösungen.

Von C. J. Gorter.

Vor einiger Zeit habe ich in dieser Zeitschrift[1]) auf drei mögliche Interpretierungen des sog. Curie-Weißschen Gesetzes:

$$\chi = \frac{C_2}{T - \theta}$$

hingewiesen[2]):

1. Die klassische Deutung mit Hilfe des Molekularfeldes (Wechselwirkung zwischen den magnetischen Ionen; Austausch).

2. Eine Boltzmannverteilung über einige festen Energieniveaus, zu denen verschiedene temperaturabhängige oder (und) temperaturunabhängige Suszeptibilitäten passen würden.

3. Eine langsame Variabilität des mittleren Momentes der betrachteten Ionen mit der Temperatur.

In Fall 1 ist man berechtigt, aus C_2 die Magnetonenzahlen der Ionen zu berechnen.

Der Fall 2 tritt nach numerischen Rechnungen von Penney, Schlapp und Kramers[3]) bei Salzen der seltenen Erden ein; bemerkenswert ist, daß das Curie-Weißsche Gesetz im

1) C. J. Gorter, Physik. Zeitschr. **33**, 546, 1932.

2) Unabhängig von uns sind auch W. Klemm und W. Schüth zu ungefähr denselben Formulierungen gekommen (Zeitschr. f. anorg. Chem. **203**, 104, 1932).

3) W. G. Penney u. R. Schlapp, Phys. Rev. **41**, 194, 1932; W. G. Penney, Phys. Rev. **43**, 485, 1933; H. A. Kramers, Proc. Amst. **36**, 17, 1933.

Intervalle von etwa 150° innerhalb der Meßgenauigkeit erfüllt ist[1]), obwohl die Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen Niveaus von der Ordnung von kT sind. Nur wenn kT groß gegen die Energiedifferenzen ist, ist es im Fall 2 gestattet, aus C_2 Magnetonenzahlen zu berechnen.

Wir gaben an, daß der dritte Fall eintreten sollte bei Lösungen der *Fe*-Gruppe, und auch bei anhydrischen Verbindungen eine Rolle spielen dürfte.

Da Herr Hermann Fahlenbrach kürzlich unsere Auffassung, insofern sie sich auf die Lösungen der Eisengruppe bezog, bestritten hat[2]), möchten wir diese den Fahlenbrachschen Ansichten gegenüber näher begründen.

Fahlenbrach hat in seiner eingehenden experimentellen Untersuchung[3]) gefunden, daß die Ionensuszeptibilitäten der Lösungen von Nickelchlorid, Kobaltchlorid und Chromnitrat (violett) sehr stark von der Vorbehandlung abhängig sind[4]). Bei manchen Lösungen ist die Ionensuszeptibilität, und zwar besonders die Temperaturabhängigkeit derselben, auch variabel mit der Verdünnung. Bei sehr großer Verdünnung findet er bei Anwendung des Curie-Weißschen Gesetzes dann für Nickel- und Kobaltchlorid sehr große negative θ-Werte und dabei passende relativ große C_2-Werte; für Chromnitrat dagegen positive θ-Werte und relativ kleine C_2-Werte.

Fahlenbrach berechnet nun aus diesen anomalen C_2-Werten Magnetonenzahlen, welche natürlich auch sehr stark von den gewöhnlich auftretenden Zahlen abweichen. Er deutet diese Zahlen, indem er annimmt, daß bei größerer Verdünnung der Zustand der magnetischen Ionen immer dem Gaszustand ähnlicher wird, so daß man für unendliche Verdünnung die Hundschen[5]) Magnetonenzahlen für freie Ionen erwarten muß, die tatsächlich für Nickel- und Kobaltionen größer und für Chromionen kleiner sind als die normalen, in Kristallen und konzentrierten Lösungen auftretenden Zahlen[6]).

Nach ihm soll diese Auffassung in Einklang stehen mit den modernen Auffassungen über die paramagnetischen Erscheinungen, so wie sie besonders von Stoner und Van Vleck formuliert worden sind.

Dies ist aber nach unserer Meinung durchaus nicht der Fall.

Einerseits haben die Messungen an festen Salzen gezeigt, daß bis zu sehr tiefen Temperaturen die Ionensuszeptibilitäten in der Eisengruppe weitgehend unabhängig von den Anionen sind[1]), so daß die Wassermoleküle für die Entkoppelung von Spin und Bahn verantwortlich sein müssen.

Anderseits haben Van Vleck, Schlapp, Penney und Jordahl[2]) gezeigt, daß die Entkoppelung in erster Linie von einem kubisch-symmetrischen elektrischen Felde herrührt. Wo der Beitrag eines Nachbaratoms zum kubischen Feld umgekehrt proportional mit der fünften Potenz der Abstand abfällt, ist es klar, daß nur die unmittelbaren Nachbarn einen beträchtlichen Beitrag liefern werden; das sind also die Wasserdipole. Das Vorzeichen und wahrscheinlich auch die Größenordnung der Aufspaltungen stehen mit dieser Auffassung in Einklang[3]).

Wo nach den Messungen Fahlenbrachs sogar bei sehr großen Verdünnungen noch beträchtliche Änderungen der Ionensuszeptibilitäten auftreten, und anderseits nach Schlapp und Penney die Ionensuszeptibilitäten von *Ni*- und *Cr*-Ionen weitgehend stabil gegen Abweichungen des elektrischen Feldes von der kubischen Symmetrie sein müssen, wird man dazu geführt, diese Änderungen Verschiebungen des Gleichgewichtes zwischen den verschiedenen möglichen Komplexen zuzuschreiben[4]).

Das Hauptargument Fahlenbrachs gegen unsere Deutung der angeblichen Gültigkeit des Curie-Weißschen Gesetzes für die Lösungen ist, daß es sehr unwahrscheinlich wäre, daß eine Veränderlichkeit des mittleren Momentes mit der Temperatur eine Weißsche Gerade im $1/\chi$: T-Diagramm ergeben würde. Zu diesem von anderen Seiten auch mit Unrecht gebrauchten Argument ist folgendes zu bemerken. Eine ganz geringe Veränderlichkeit von nur wenigen Prozenten des mittleren Momentes wird schon einen

1) Siehe für die Messungen: W. J. de Haas u. C. J. Gorter, Leiden Comm. **208**d, 1930; C. J. Gorter u. W. J. de Haas, Leiden Comm. **218**b, 1932; C. J. Gorter, W. J. de Haas u. J. v. d. Handel, Leiden Comm. **218**c, 1932.

2) H. Fahlenbrach, Physik. Zeitschr. **34**, 204, 1933.

3) H. Fahlenbrach, Ann. d. Phys. **13**, 265, **14**, 521, und **14**, 524, 1932.

4) Siehe indessen für die ebenfalls ausführlichen Untersuchungen der Straßburger Schule: G. Foex, Journ. de Phys. **3**, 341, 1932.

5) F. Hund, Zeitschr. f. Phys. **33**, 855, 1925.

6) Siehe für die Magnetonenzahlen: C. J. Gorter, Arch. du Musée Teyler **7**, 183, 1932 (§ 38).

1) L. C. Jackson, Leiden Comm. **163**, 1923; W. J. de Haas u. C. J. Gorter, Leiden Comm. **208**c, 1930; C. J. Gorter, W. J. de Haas u. J. v. d. Handel, Leiden Comm. **218**d, 1932, **222**d und e, 1933.

2) J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **41**, 208, 1932; R. Schapp u. W. G. Penney, Phys. Rev. **42**, 666, 1932; W. G. Penney, R. Schlapp u. O. M. Jordahl, Phys. Rev. **40**, 637, 1932.

3) C. J. Gorter, Phys. Rev. **42**, 437, 1932.

4) Siehe für ähnliche Betrachtungen besonders: W. Klemm u. W. Schüth, Zeitschr. f. anorg. Chem. **203**, 104, 1932.

beträchtlichen θ-Wert vortäuschen und damit eine große Änderung der aus C_2 berechneten Magnetonenzahl. Und in dem kleinen Meßintervall (275°–340°) reicht die Meßgenauigkeit keineswegs aus, um zwischen einer wirklichen Weißschen Geraden und einer „vorgetäuschten Geraden" zu entscheiden[1]). Nimmt man z. B. an, daß die kleine Änderung des mittleren Momentes linear mit der Temperatur vor sich geht, so erreicht die Abweichung von einer Weißschen Geraden in fast allen in Betracht kommenden Fällen noch nicht 1 Promille, während die Fahlenbrachsche Meßgenauigkeit bestens auf 5 Promille einzuschätzen wäre[2])[3]).

Da sich auch bei den Messungen an hydratierten Kristallen gezeigt hat, daß schon bei ihnen die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Ionen zu gering sind (jedenfalls für *Cr*- und *Ni*-Salze), um einen beträchtlichen θ-Wert zu ergeben, kann man unmöglich einsehen, wie derartige Wechselwirkungen einen solchen in verdünnten Lösungen wohl ergeben könnten[4]).

Zur Erklärung der Abweichungen des Curieschen Gesetzes bleibt also nur die Möglichkeit übrig, die Curie-Konstante als Funktion der Temperatur zu betrachten, so wie sie sich auch schon abhängig von der Verdünnung und von der Vorbehandlung erwiesen hat. Und nach dem vorher Gesagten über die Stabilität der Suszeptibilität von *Ni*- und *Cr*-Ionen gegen Abweichungen des elektrischen Feldes von der kubischen Symmetrie, ist es sehr plausibel, die Veränderlichkeit der Curie-Konstante Änderungen in den homöopolaren Wechselwirkungen, also Änderungen im Charakter oder der Häufigkeit von Komplexen zuzuschreiben.

Die Unterschiede zwischen Chromnitrat einerseits und Kobalt- und *Ni*-Chlorid anderseits bestehen zum Teil darin, daß für letztere die effektive Magnetonenzahl bei größerer Verdünnung, und dann auch bei höheren Temperaturen zunimmt, während für das Chromsalz dagegen bei größerer Verdünnung und bei hohen Temperaturen die effektive Magnetonenzahl abnimmt.

Die Ursache dieses Unterschiedes ist noch unklar. Man könnte aber die Bemerkung machen, daß erstens Kobalt- und Nickeldurchdringungskomplexe schwach magnetisch sind, während die stabilsten Chromdurchdringungskomplexe nach Pauling 19,2 Magnetonen haben werden[1]), zweitens daß die Beiträge des Bahnmagnetismus bei Kobalt und Nickel positiv sind, bei Chromionen aber (klein und) negativ.

Die nähere Deutung der verschiedenen konzentrations-, vorbehandlungs- und temperaturabhängigen Momente in den Lösungen der *Fe*-Gruppe bleibt nach unserer Meinung ein ziemlich interessantes chemisches Problem. Mit den Momenten freier gasförmiger Ionen hat dieses Problem aber nicht sehr viel zu tun.

1) Siehe z. B. die zitierten Rechnungen von Penney, Schlapp und Kramers, welche zeigen, wie eine Weißsche Gerade vorgetäuscht wird durch eine Boltzmann-Verteilung über einige Niveaus.

2) Siehe für Meßgenauigkeiten und Unreproduzierbarkeiten auch die sorgfältige Untersuchung Auers (H. Auer, Physik. Zeitschr. **33**, 869, 1932).

3) Das Gegenbeispiel der Pyridin- und Aethylalkohollösungen von $CoCl_2$ besagt nichts, denn 1. waren die Temperaturintervalle dabei zweimal größer, 2. waren die Abweichungen vom Curieschen Gesetz größer und 3. wies die effektive Magnetonenzahl im betrachteten Intervall ein Maximum auf.

4) Wie auch schon E. Vogt, Physik. Zeitschr. **34**, 207, 1933, bemerkt.

1) L. Pauling, Journ. Am. Chem. Soc. **53**, 1367, 1931; C. J. Gorter, Arch. du Musée Teyler **7**, 183, 1932 (§ 41).

Haarlem, Natuurkundig Laboratorium van Teyler's Stichting.

(Eingegangen 10. April 1933.)

Berichtigung.

In der in Heft 8, S. 324–330, erschienenen Arbeit von J. J. Sommer, „Wechselstromcharakteristik von Metallichtbogen I" ist durch ein Mißverständnis bei der Korrektur die Unterschrift zu den Fig. 8–11 entstellt worden. Es muß richtig heißen: Fig. 8: 0,27 Amp.; Fig. 9: 0,5 Amp.; Fig. 10: 3,3 Amp.; Fig. 11: 5 Amp. Dafür ist bei der gemeinsamen Unterschrift Fig. 8–11 die Bemerkung 0,27 Amp. zu streichen.

Ferner ist bei Fig. 21 aus Versehen die Angabe fortgelassen worden, welche Meßpunkte den verschiedenen Gasfüllungen zuzuordnen sind. Die mit + bezeichneten Punkte geben Aufnahmen in N_2 wieder, entsprechend $\times$ H_2 und $\circ$ O_2.

Schließlich sind die Unterschriften von Fig. 3 und 4 zu vertauschen.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der Privatdozent für Technische Physik an der Technischen Hochschule München Dr. Hermann Reiher zum a. o. Professor ebenda, der a. o. Professor für Chemie an der Forstlichen Hochschule Hannöv.-Münden und Dozent an der Universität Göttingen Dr. Edgar Wedekind zum Honorarprofessor an der Universität Göttingen, Professor Jocelyn Field Thorpe F. R. S. vom Imperial College of Science and Technology in London zum Präsidenten des Instituts of Chemistry daselbst.

Gestorben: Der frühere ord. Professor der chemischen Technologie an der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn Hofrat Dr. Eduard Donath.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.